Studien

über die hydrolytische Dissociation

der

Salzlösungen.

Habilitationsschrift

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der venia docendi

vorgelegt von

Dr. Heinrich Ley.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1899.

Studien

über die hydrolytische Dissociation

der

Salzlösungen.

Habilitationsschrift

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. Bayer. Julius-Maximilians-Universität zu Würzburg

zur

Erlangung der venia docendi

vorgelegt von

Dr. Heinrich Ley.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Leipzig
Wilhelm Engelmann
1899.

Separat-Abdruck aus:

„Zeitschrift für physikal. Chemie“. XXX. Bd. 2. Heft.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0300

Inhalt.

Seite

I. Einleitung 7

II. Theorien der Hydrolyse 9

III. Definition von Salz und Pseudosalz 14

IV. Andere Theorie der Hydrolyse 15

V. Erweiterung des Begriffs der hydrolytischen Dissociation 16

VI. Methoden zur Erkennung und Bestimmung der Hydrolyse 17

VII. Quantitative Methoden der Hydrolyse 22

VIII. Anwendung der Inversionsmethode 30

IX. Versuche mit der Methylacetatmethode 41

X. Bestimmung der Hydrolyse aus der Leitfähigkeit der Salze 46

XI. Der Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse 64

Zusammenfassung 69

I. Einleitung.

Es ist schon frühe, wohl zuerst von Rose, bei seinen Arbeiten über basische Salze darauf hingewiesen, dass manche Metallsalze, obwohl „neutral", d. h. Säure und Base in gleichen Äquivalenten enthaltend, dennoch bestimmten Indikatoren gegenüber saure oder alkalische Reaktion, je nach der Natur der Bestandteile des Salzes, anzeigen. Wie schon Rose erkannte, haben wir es hier mit einer sekundären Reaktion zu thun, welche unter dem Einfluss des Wassers zustandekommt, und welche Hydrolyse der Salze genannt wurde. Man fasste die Erscheinung in ähnlicher Weise auf, wie die Zersetzung eines organischen Säurechlorids oder wie die Spaltung eines komplizierten organischen Gebildes, wie Saccharose, unter dem Einfluss des Wassers, für welche ja auch die nämliche Bezeichnung gebräuchlich geworden ist: Unter Aufnahme der Elemente des Wassers sollte das Salz eine Spaltung in Säure und Basis erleiden; über den Betrag dieser Zersetzung konnte man sich keine bestimmte Vorstellung machen.

Die für die Erforschung der Hydrolyse unternommenen Arbeiten haben von dem Zeitpunkt an ein erhöhtes Interesse, als man exakte Methoden fand, die Erscheinung quantitativ zu studieren und den Grad der Hydrolyse, d. h. den Bruchteil an Säure und Base zu bestimmen, welcher neben dem unzersetzten Salz in der Lösung besteht.

Zuerst waren es Salze, besonders Chlorhydrate schwacher organischer Basen vom Typus des Harnstoffs, Thiazols etc., bei welchen von Walker[1]) der Grad der Hydrolyse gemessen wurde.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 319.

Die Salze schwacher anorganischer wie organischer Säuren, wie Kohlensäure, Blausäure, Borsäure mit starken Basen untersuchte sodann Shields[1]) auf den Grad ihres hydrolytischen Zerfalls und konstatierte bei fast allen einen verhältnismässig geringen Betrag dieser Dissociation.

Walkers Resultate wurden später von Bredig[2]) erweitert, welcher nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeit die Chlorhydrate der Basen vom Typus des Anilins auf Hydrolyse untersuchte und auch seine Resultate in Übereinstimmung mit Arrhenius' Theorie der Hydrolyse fand[3]).

Schliesslich sind noch eine Reihe neuerer, interessanter Einzelbeobachtungen über die Hydrolyse von Eisensalzen von Piccini, Goodwin u. a. zu erwähnen.

Auf folgenden Blättern wird der Versuch gemacht, etwas eingehender das Verhalten einiger Metallsalze in wässeriger Lösung in Bezug auf die erwähnte Erscheinung zu studieren. Es wurden in erster Linie stark verdünnte Lösungen berücksichtigt, einmal, weil die Erscheinung hier besonders hervortritt, dann, um die Hydrolyse mit anderen, in verdünnten Lösungen beobachteten Eigenschaften vergleichen zu können.

Die Untersuchung wurde besonders aus zwei Gründen veranlasst: Zunächst wird durch Messung der hydrolytischen Dissociation unsere Kenntnis von der Konstitution mancher Salzlösungen überhaupt vervollständigt; häufig ist mit der Lösung eines Salzes ein sehr komplizierter Gleichgewichtszustand verknüpft: beispielsweise wird man in einer wässerigen Lösung von Zinntetrachlorid-Chlorammonium mindestens folgende drei Gleichgewichtszustände zu beachten haben:

(1) $$(NH_4)_2 SnCl_6 \rightleftarrows 2(NH_4)' + (SnCl_6)''$$

(2) $$(NH_4)_2 SnCl_6 \rightleftarrows 2NH_4Cl + SnCl_4$$

(3) $$SnCl_4 + 4H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Neben einer elektrolytischen Dissociation (1) wird ein teilweiser Zerfall des Doppelsalzes stattfinden (2), und das eine Spaltstück $SnCl_4$ eine hydrolytische Dissociation erleiden (3). Nach Messung der letzteren wird man durch vergleichende Leitfähigkeitsbestimmungen des Salzes $(NH_4)_2 SnCl_6$, sowie eines nicht zerfallenden Salzes vom gleichen Typus Aufschluss über den Vorgang (2) und (1) erhalten können.

Sodann sind Kenntnisse von dem hydrolytischen Zerfall eines Metallsalzes für die Theorie anorganischer Verbindungen, speziell der Basen, von

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 167.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 242. [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 16.

einiger Bedeutung. Wir sind nämlich im stande, mit Hilfe der Hydrolyse eines Salzes eine schärfere Charakteristik der ihm zu grunde liegenden Base zu geben. Es scheint mir dieses der einzige Weg zu sein, um über die Stärke der Schwermetallbasen, welche ja meist unlöslich sind, und über welche bislang noch nichts genaueres bekannt ist, Aufschluss zu erhalten. Auch dieses Problem wurde wenigstens für die Aluminium- und Berylliumbase in Angriff genommen.

II. Theorien der Hydrolyse.

Zur Erklärung der beschriebenen Erscheinung sind im wesentlichen zwei Theorien aufgestellt, je nachdem die Wirkung des Wassers im Sinne der Theorie der elektrolytischen Dissociation oder der sogenannten Hydrattheorie aufgefasst wird. Wir wollen beide besprechen.

1. Erklärung der Hydrolyse nach der Dissociationstheorie.

Die alte Ansicht von der Hydrolyse der Salze als einer „Zersetzung durch das Wasser“ erfuhr eine Modifikation, als man durch die Theorie der elektrolytischen Dissociation eine neue Auffassung von der Natur des Wassers erhielt. Danach ist das Wasser als eine äusserst schwache Säure oder Base anzusehen, welche im Sinne der Gleichung:

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

elektrolytisch in die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' gespalten ist, und welche wie jede andere Säure aus einem Salze einen oder beide Bestandteile — allerdings in weit geringerem Masse — zu verdrängen vermag. Durch Messung der freien Wasserstoff- oder Hydroxylionen im Wasser hat man auch die obigem Gleichgewichtszustande entsprechende Konstante, d. h. die Affinitätskonstante des Wassers ermitteln können. In verhältnismässig guter Übereinstimmung fand man bei 25°: K ca. $1{\cdot}2.10^{-14}$.

Je nachdem nun im Salz der saure oder basische Bestandteil der schwächere ist, werden durch die hydrolytische Zersetzung entweder OH'- oder H-Ionen in grösserer Menge gebildet, die Reaktion des Salzes wird entweder alkalisch oder sauer werden. Enthält das Salz zwei sehr schwache Bestandteile, wie z. B. Anilinphenolat: $C_6H_5NH_3.C_6H_5O$, welches im festen Zustande besteht, so scheint in wässeriger Lösung überhaupt keine Salzbildung mehr vor sich zu gehen, wie denn auch der ganze Charakter der genannten Verbindung bei ihrer enormen Ätherlöslichkeit etc. nicht mehr der eines eigentlichen Salzes ist.

In seiner für alle späteren grundlegenden und epochemachenden Arbeit: „Über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten“, hat

Arrhenius[1]) die Gesetze der Hydrolyse entwickelt. Mit Rücksicht auf das spätere sei es gestattet, die wichtigsten Punkte dieser Theorie darzustellen. Wir betrachten dabei ein binäres Salz: *SB*.

Die fundamentale Wechselzersetzung, um welche es sich handelt, ist:

$$SB + H_2O = SH + BOH.$$

Zwischen den vier Körpern, welche sämtlich, also auch das Wasser, als Elektrolyte aufgefasst werden, stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, nachdem sich der Bruchteil x des Salzes *SB*, von dem ursprünglich in v Litern 1 Mol gelöst ist, in Base und Säure zersetzt hat. Es sind deshalb

SB	H_2O	BOH	SH
$\frac{1-x}{v}$	55·5	$\frac{x}{v}$	$\frac{x}{v}$

die in der Volumeinheit enthaltenen Mengen, ferner mögen

d_1	d_4	d_3	d_2

die Dissociationsgrade der vier Elektrolyte bedeuten. Durch Anwendung der Theorie der isohydrischen Lösungen[2]) auf diesen Gleichgewichtszustand zeigte Arrhenius[3]), dass im Falle des Gleichgewichtszustandes folgende Beziehung stattfinden muss:

$$\frac{1-x}{v} d_1 . 55{\cdot}5\, d_4 = \frac{x}{v} d_3 \cdot \frac{x}{v} d_2$$

oder:

$$\frac{x^2}{v(1-x)} = \frac{d_1 . d_4}{d_2 . d_3} \cdot 55{\cdot}5.$$ [4])

Diese Gleichung muss als die Fundamentalgleichung der Hydrolyse angesehen werden. Kennen wir bei bestimmter Verdünnung v die Dissociationsgrade d der in Frage kommenden Elektrolyte, so können wir den Grad des hydrolytischen Zerfalls daraus berechnen.

Obige Gleichung kann noch auf andere Weise auch ohne Anwendung des Prinzips der isohydrischen Lösungen erhalten werden[5]). Indem wir obigen Gleichgewichtszustand als einen doppelten ansehen, sowohl zwischen den Ionen als auch den nichtdissociierten Anteilen bestehend, und auf die undissociierten Bestandteile der vier Stoffe: *SB*, H_2O, *BOH*, *SH* das Massenwirkungsgesetz anwenden, erhalten wir:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 1.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 293.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 1.

[4]) Der Faktor 55·5 fehlt bei Arrhenius; vgl. hierzu van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 747.

[5]) Vergl. Nernst, Theoretische Chemie.

$$K \cdot \frac{1-x}{v}(1-d_1)(1-d_4) \cdot 55{\cdot}5 = \frac{x^2}{v^2}(1-d_2)(1-d_3),$$

oder $$K \cdot \frac{(1-d_1)(1-d_4)}{(1-d_2)(1-d_3)} 55{\cdot}5 = \frac{x^2}{v(1-x)}. \qquad (1)$$

K ist die Konstante der hydrolytischen Dissociation.

Obige Gleichgewichtsbedingung (1), resp. die Gleichung (2) nehmen für bestimmte Fälle der Hydrolyse eine besondere Gestalt an. Je nach der Natur des sauren oder basischen Bestandteils, in welche das Salz bei der Hydrolyse zerfällt, trennen wir zwei Kategorien von Salzen scharf voneinander:

1. Salze, bei welchen der eine Bestandteil stark, der andere schwach ist; Beispiele: Cyankalium und die Chlorhydrate der schwachen organischen Basen (Salze erster Klasse).

2. Salze schwacher Säuren mit schwachen Basen; Beispiel: Anilinacetat (Salze zweiter Klasse).

1. Salze erster Klasse, vom Typus des Cyankaliums und Anilinchlorhydrats.

In diesem Falle ist die Abhängigkeit des d_3 und d_4 von der Verdünnung leicht durch Anwendung der Dissociationsisothermen auf die beiden schwachen Elektrolyte, Wasser und schwache (Säure oder) Base leicht zu berechnen. (Wir nehmen an, dass wir es mit Chlorhydraten schwacher Basen zu thun haben.) Die vier Stoffe, *SH, BOH, H_2O* und *SB* und ihre Ionen sind in folgenden Konzentrationen vorhanden:

SH	*S'*	*H'*	*BOH*	*B'*	*OH'*
$\frac{x}{v}(1-d_2)$	$\frac{x d_2}{v}$	$\frac{x d_2}{v}$,	$(1-d_3)\frac{x}{v}$	$\frac{x}{v} d_3$	$\frac{x}{v} d_3$.

H_2O	*H'*	*OH'*	*SB*	*S'*	*B'*
$55{\cdot}5\,(1-d_4)$	$55{\cdot}5\,d_4$	$55{\cdot}5\,d_4$,	$\frac{1-x}{v}(1-d_1)$	$\frac{1-x}{v} \cdot d_1$	$\frac{1-x}{v} \cdot d_1$.

Demnach ist die Dissociationsisotherme der schwachen Base:

$$K_3(1-d_3)\frac{x}{v} = \left(\frac{d_3 x}{v} + \frac{1-x}{v} d_1\right)\left(\frac{x}{v} d_3 + 55{\cdot}5 \cdot d_4\right),$$

unter Berücksichtigung, dass $\frac{d_3 x}{v}$ gegen $\frac{1-x}{v} d_1$ und $55{\cdot}5\, d_4$ gegen $\frac{x}{v} d_3$ verschwindet, ist:

$$1 - d_3 = \frac{(1-x)\, d_1\, d_3}{K_3 \cdot v} \qquad (2)$$

Die Dissociationsisotherme des Wassers:

$$K_4 . 55{\cdot}5\,(1 - d_4) = \left(55{\cdot}5\,d_4 + \frac{x}{v} d_2\right)\left(55{\cdot}5\,d_4 + \frac{x d_3}{v}\right),$$

oder:
$$1 - d_4 = \frac{x^2 . d_2 . d_3}{v^2 . K_4 . 55{\cdot}5}. \qquad (3)$$

Durch Kombination der Gleichungen (1) (2) (3) erhält man:

$$K = \frac{1 - d_2}{1 - d_1} \cdot \frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{K_4}{K_3}. \qquad (4)$$

Die Gleichung drückt eine einfache Beziehung zwischen der Konstanten der hydrolytischen Dissociation und den Affinitätsgrössen der schwachen Base und des Wassers aus. Es ist für den Fall, dass $d_1 = d_2$, was bei binären Salzen recht nahe erfüllt ist (Bredig, Shields): $K = \frac{K_4}{K_3}$; anderenfalls tritt der Ausdruck $\frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{1 - d_2}{1 - d_1}$ als Korrektionsgrösse hinzu.

Aus Gleichung (2) und (3) berechnet sich der Quotient:

$$\frac{K_4}{K_3} = \frac{x^2}{v(1 - x)} \cdot \frac{d_2}{d_1} \cdot \frac{1 - d_3}{1 - d_4} \cdot \frac{1}{55{\cdot}5},$$

wofür man wegen der Kleinheit von d_4 und d_3 (d_3 ist infolge des anwesenden Neutralsalzes sehr klein) setzen kann:

$$\frac{K_4}{K_3} = \frac{x^2}{v(1 - x)} \cdot \frac{d_2}{d_1} \frac{1}{55{\cdot}5}.$$

Für den Fall der Gleicheit von d_1 und d_2 geht diese Gleichung wieder in die einfachere $\frac{K_4}{K_3} = \frac{x^2}{v(1 - x)} \frac{1}{55{\cdot}5}$ über.

Der Begriff der Konstanten der Hydrolyse eines Salzes erster Klasse lässt sich, ähnlich wie bei der Affinitätskonstanten, in konkreter Form so umschreiben:

Der doppelte K-Wert, multipliziert mit 55·5, bedeutet die Konzentration, bei welcher die hydrolytische Spaltung gerade bis zur Hälfte eingetreten ist.

2. Salze zweiter Klasse, vom Typus des Anilinacetats etc.

In diesem Falle werden, wie bei der Spaltung des Anilinacetats, des einzigen von Arrhenius-Walker studierten Beispiels, drei schwache Elektrolyte gebildet, auf welche wir das Massenwirkungsgesetz anwenden dürfen. Zu der Formel (2) und (3) tritt demnach noch die Dissociationsisotherme der schwachen Säure hinzu, welche dieselbe Gestalt wie (2) besitzt:

$$1 - d_2 = \frac{(1-x)\, d_1 . d_2}{K_2 v} . \qquad (4)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2) bis (4) mit (1) erhält man:

$$K = \frac{K_4}{K_2 K_3} . \frac{(1-x)\, d_1^{\,2}}{v(1-d_1)} . \qquad (5)$$

Ferner aus Gleichung (2), (3) und (4):

$$\frac{K_4}{K_2 K_3} = \frac{x^2}{(1-x)^2 d_1^{\,2}} . \frac{(1-d_2)(1-d_3)}{55{\cdot}5\,(1-d_4)} ,$$

oder:

$$\frac{K_4}{K_2 K_3} = \frac{x^2}{(1-x)^2 d_1^{\,2}} \frac{1}{55{\cdot}5} . \qquad (6)$$

Letztere Gleichung charakterisiert nach Arrhenius[1]) die Salze zweiter Klasse als prinzipiell verschieden von denen erster Klasse, indem nach (6) der Grad der hydrolytischen Spaltung von der Verdünnung unabhängig sein muss, was Arrhenius an dem Beispiel des Anilinacetats konstatieren konnte. Andererseits folgt aber aus (5), dass auch die Grösse $\frac{(1-x)\, d_1^{\,2}}{v\,(1-d_1)}$ konstant sein muss; d. h. dass sich auf ein derartiges Salz, d. h. ein Salz zweiter Klasse, das Massenwirkungsgesetz anwenden lassen muss, denn $\frac{(1-x)\, d_1^{\,2}}{v\,(1-d_1)} = k$ ist nichts anderes als die Dissociationsisotherme des Salzes *BS*.

Diese Folgerung scheint durch das Experiment nicht bestätigt zu werden, wie schon aus dem Beispiel des Anilinacetats hervorgeht, bei welchem der d_1-Wert von Arrhenius unter der Annahme berechnet wurde, dass sich das Salz dem Natriumacetat analog verhielte[2]).

Auch eine von mir ausgeführte Bestimmung der Leitfähigkeit von Ammoniumacetat bestätigte die Nichtanwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes für dieses Salz: Die Lösung des Ammoniumacetats wurde durch Mischen von $^1/_{16}$-norm. Ammoniak und $^1/_{16}$-norm. Essigsäure dargestellt:

Ammoniumacetat, $T = 25°$.

v	μ
32	92·1
64	96·4
128	98·6
512	101·0
1024	103·2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **5**, 18.

[2]) Vergl. darüber van't Hoff, Vorlesungen Seite 128.

Das Salz verhält sich demnach fast völlig normal wie ein nicht hydrolytisch gespaltenes, binäres Salz: $\mu_\infty =$ ca. 106·2, während sich aus den Wanderungsgeschwindigkeiten 38·4 + 70·0 = 108·4 berechnet.

III. Definition von Salz und Pseudosalz.

Die von Arrhenius gefundenen, im vorigen entwickelten Regeln der Salzbildung können wir benutzen, um den Begriff des Salzes genauer zu präzisieren. Im allgemeinen werden Salze erster und zweiter Klasse das Phänomen der Hydrolyse zeigen, falls der eine Bestandteil hinreichend schwach ist.

Abseits von diesen wahren Salzen stehen nun eine Reihe von Metallverbindungen, welche mit den wahren Salzen oft nur die äussere chemische Formel: MeX_n (Me = Metall, X = Kation, ausgeschlossen von der Betrachtung sind vorläufig alle komplexen Salze: MeX_n (Y_m)) gemeinsam haben, sich sonst jedoch von anderen Salzen sehr abweichend verhalten, und welche „Pseudosalze“ [1]) genannt werden mögen.

Ein Beispiel soll diesen Unterschied deutlich machen: Eisenhydroxyd, eine sehr schwache Base, giebt, mit Salzäure „neutralisiert“, ein Salz, welches die charakteristischen Eigenschaften eines Salzes erster Klasse zeigt. Es ist weitgehend hydrolytisch gespalten, daher von stark saurer Reaktion und giebt mit Natronlauge und Ferrocyankalium die charakteristischen Reaktionen des Ferriions.

Versetzen wir andererseits die oben genannte Base mit Rhodanwasserstoffsäure in äquivalenter Menge, welche Säure, wie aus Ostwalds Messungen hervorgeht, der Salzsäure an Stärke ziemlich gleichkommt, so sollten wir, falls nur die sogenannte Stärke der Basen und Säuren die Natur des Salzes bedingt, ein Eisenrhodanid von ganz ähnlichen Eigenschaften wie Eisenchlorid erwarten. Das wirklich existierende Eisenrhodanid zeigt aber ein ganz anderes Bild. Es ist eine Verbindung von ausgesprochen organischem Charakter, wie schon aus der grossen Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln hervorgeht. Mit vielen anderen, wenig dissociierten Verbindungen teilt es die Tendenz zur Bildung komplexer Moleküle; mit Pyridin bildet es eine schön krystallisierte Doppelverbindung, mit Oxalsäure und Phosphorsäure vereinigt es sich zu ungefärbten, höchst wahrscheinlich komplexen Säuren, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Gleich dem Eisen bildet das Quecksilber mit grosser Vorliebe solche Pseudosalze. Ich erwähne hier Quecksilbercyanid, welches weder elektrolytisch, noch hydrolytisch gespalten ist, trotz der geringen Stärke der

[1]) Vergl. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 580.

Quecksilberbase und der Blausäure. Von besonderem Interesse ist ein von mir in Gemeinschaft mit H. Kissel[1]) untersuchtes Quecksilbersalz des Nitroforms: $CH.(NO_2)_3$, welches im festen Zustande und in Lösungen nicht dissociierender Medien farblos, in wässeriger Lösung aber intensiv gelb gefärbt ist. Wie wir überzeugend nachweisen konnten, ist der Körper in den zuerst genannten Medien als Pseudosalz vorhanden und enthält eine Quecksilberkohlenstoffbindung, entsprechend der Formel:

$$\frac{Hg}{2} \cdot C \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}.$$

In der wässerigen Lösung stellt sich unter Wanderung des Quecksilbers vom Kohlenstoff zum Sauerstoff eine Quecksilbersauerstoffbindung her, entsprechend der Formel:

$$\frac{Hg}{2} \cdot O.NO : C \begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}.$$

Hierdurch wird die Verbindung ein wahres Salz, welches weitgehend elektrolytisch gespalten ist, wie eine Leitfähigkeitsbestimmung in wässeriger Lösung bewies[2]).

Die Untersuchungen über Pseudosalze befinden sich erst im Anfangsstadium. Allgemein kann man folgendes darüber aussagen: Bei dem Neutralisationsprozesse einiger Metallbasen, z. B. Quecksilber- und Eisenhydroxyd etc. durch gewisse Säuren, z. B. Blausäure und Rhodanwasserstoffsäure, bildet sich bisweilen in dem entstehenden Salze zwischen dem Metallatom: *Fe, Hg* und einem aus der Säure stammenden Atom: *C, N, S* eine derartig grosse Affinität, dass dadurch eine elektrolytische Dissociation nicht oder nur ganz unvollkommen zustandekommt, und das Salz einen vollständig anderen Charakter, eben den des Pseudosalzes erhält.

IV. Andere Theorie der Hydrolyse.

Ausser der erwähnten, zuerst von Arrhenius aufgestellten und u. a. von Ostwald weiter entwickelten Ansicht über das Zustandekommen der hydrolytischen Dissociation sind in dieses Gebiet fallende Erscheinungen noch in anderer Weise gedeutet worden. So will beispielsweise Werner[3]) auf Grund seiner Ansichten über die Konstitution der Molekülverbindungen die saure Reaktion der Kupferchloridlösungen auf ein in der wässerigen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357. [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1366.
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **9**, 408.

Lösung befindliches Hydrat: $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Cu\!<\!\!\begin{matrix} H_2O \\ H_2O \end{matrix}$ vom Charakter einer Säure zurückführen, welche elektrolytisch in die beiden Ionen $\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Cu'\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H_2O \end{matrix}$ und H' dissociiert sein soll, eine Ansicht, die natürlich auf andere sauer reagierende Metallsalze übertragen werden kann. Es wäre diese Fähigkeit, als Säure zu fungieren und elektrolytisch zu dissociieren, eine neue Eigenschaft der Hydrate, deren gesondere Existenz in wässeriger Lösung überhaupt erst noch zu beweisen ist, und damit eine neue Bereicherung der „Hydrattheorie". Für manche Salze ist diese Theorie sicher unanwendbar, so bei Salzen wie Aluminiumacetat, Eisenacetat oder Kupferacetat, bei denen man beim Erwärmen oder bei grosser Verdünnung direkt die Basis ausfallen sieht. Dann scheint aber jene Ansicht zu Komplikationen zu führen bei den alkalisch reagierenden Salzen, wie Cyankalium oder Kaliumkarbonat, bei denen man konsequenterweise die Existenz einer Base wie $\begin{pmatrix} KCN \\ H \end{pmatrix}^{\cdot}$, OH' etc. anzunehmen hätte.

Nur in wenigen Fällen ist beobachtet worden, dass aus Salzen: MeX_n durch direkte Anlagerung von Wasser wohlcharakterisierte Säuren, z. B. $(MeX_nO)H_2$ entstehen können. Hierhin gehören die durch Addition von Wasser an Goldchlorid oder Platinchlorid gebildeten, jüngst von Hittorf[1]) eingehend studierten Säuren: $PtCl_4O.H_2$ und $AuCl_3O.H_2$. Diese Abnormität wird sich mit grösster Wahrscheinlichkeit dadurch erklären, dass in den Körpern Goldchlorid oder Platinchlorid nicht eigentliche Salze, sondern nach Art der Pseudosalze nicht dissociierte Verbindungen vorliegen, wofür auch der schwach elektropositive Charakter des Au^{III} und Pt^{IV} spricht.

V. Erweiterung des Begriffes der hydrolytischen Dissociation.

Auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie stehend, welche die Erscheinung der Hydrolyse auf eine Ionenwirkung des Wassers zurückführt, kann man den Begriff der hydrolytischen Dissociation unschwer verallgemeinern: Jedes Lösungsmittel, welches nachweisbar elektrolytisch dissociiert ist, muss unter gewissen Bedingungen darin aufgelöste Salze in Säure und Basis zerlegen können, man wird allgemein von einer Zersetzung der Salze durch das Lösungsmittel sprechen können; die Hydrolyse wird einen speziellen Fall dieser Erscheinung darstellen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 546.

Von den organischen Lösungsmitteln stehen die Alkohole dem Wasser am nächsten. So scheint gewöhnlicher Alkohol, dessen Leitfähigkeit bei 18° nach Völlmer: $0{\cdot}11 \times 10^{-10}$,

„ Pfeiffer: $0{\cdot}12 \times 10^{-10}$,

„ Cohen: $0{\cdot}15 \times 10^{-10}$,

diejenige des reinen Wassers: $0{\cdot}036 \times 10^{-10}$,

bedeutend übertrifft, nachweisbar im Sinne der Formel

$$C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O' + H'$$

dissociiert zu sein, und Salze schwacher Säuren beispielsweise Phenolate wie C_6H_5ONa zerlegen zu können, entsprechend dem Schema:

$$C_6H_5ONa + C_2H_5OH \rightleftarrows C_6H_5OH + C_2H_5ONa,$$

wobei das in alkoholischer Lösung weitgehend dissociierte Natriumäthylat gebildet wird. Versuche hierüber sind in Angriff genommen. Dieselben sind aus dem Grunde von Interesse, als dadurch Anhaltspunkte über elektrolytische Dissociation von reinen Lösungsmitteln, Alkoholen, Säuren etc. gewonnen und damit neue Einblicke in die Konstitution mancher Flüssigkeiten geboten werden.

VI. Methoden zur Erkennung und Bestimmung der Hydrolyse.

Die Methoden zur Erkennung, d. h. zum qualitativen Nachweis der Hydrolyse sauer reagierender Metallsalzlösungen sind naturgemäss mit denjenigen zum Nachweis kleiner Mengen von Wasserstoffionen identisch, und ist als einfachste Methode an erster Stelle

a. die Indikatorreaktion

zu erwähnen. Ein Indikator von enormer Empfindlichkeit, sowohl für Wasserstoff, als auch für Hydroxylionen ist Lackmus, in Form von empfindlicher Lackmustinktur angewandt. Rein qualitative Beobachtungen zeigen, dass Lackmus zum Nachweis von Hydroxylionen beispielsweise dem Phenolphtaleïn weit überlegen ist: Natriumnitrit reagiert gegenüber Lackmus schwach, aber deutlich erkennbar alkalisch, etwa wie Natriumacetat. Die Hydrolyse des Salzes ist aber so geringfügig, dass die freie Natronlauge durch Phenolphtaleïn nicht angezeigt wird.

Es mögen an dieser Stelle einige Beobachtungen über die Grenzen der Empfindlichkeit des Lackmusindikators Platz finden. Die zu diesen Versuchen benutzte Lackmuslösung war in folgender Weise hergestellt: Nach Entfernung harziger Bestandteile aus dem käuflichen Lackmus durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol wurde die wässerige Lösung des Farbstoffs mehrere (5—6) Tage lang mittels eines Pergamentschlauchs

der Dialyse unterworfen, wobei allerdings meist durch die Kohlensäure der Luft die blaue Farbe in rot umschlägt. Im letzteren Falle wird durch tropfenweisen Zusatz sehr verdünnter Natronlauge die blauviolette Farbe wieder hergestellt. Die Verdünnung des Indikators war derart, dass 4 Tropfen auf 5 ccm Wasser genügten, um einen deutlich blauen Farbenton zu erzeugen.

Wie später (S. 62) dargethan wird, kann in einer schwachen Sublimatlösung von der Verdünnung 128 die Hydrolyse sicher nicht grösser als ca. 1 % sein. Aus der deutlich sauren Reaktion dieser Lösung gegenüber Lackmus ergiebt sich demnach, dass Wasserstoffionen von der ungefähren Verdünnung 12800 durch Lackmus sicher noch nachweisbar sind.

Dieser Befund wurde annähernd bestätigt durch direkte Versuche mit Wasserstoffionen bekannter Konzentration. Als solche dienten sehr verdünnte Salzsäurelösungen, welche aus Normalsalzsäure durch Verdünnen mit besonders reinem Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit ca. 1×10^{-10} hergestellt waren.

Es zeigte sich:

bei *HCl* von der Verdünnung: 10^3: stark saure Reaktion,
„ „ „ „ „ 10^4: deutlich saure Reaktion,
„ „ „ „ „ $2 \cdot 10^4$: schwache, doch noch gut erkennbare Reaktion,
„ „ „ „ „ $4 \cdot 10^4$: nicht mehr deutlich erkennbare Reaktion.

Es scheinen demnach Wasserstoffionen von der Verdünnung 30—40000 durch Lackmus eben noch erkennbar zu sein. Es möge erwähnt werden, dass in Salzsäurelösungen von $v = 40000$ Silbernitrat noch eine deutliche, sichtbare Trübung hervorruft, in diesem Falle die Chlorsilberreaktion die Indikatorreaktion also erheblich übertrifft. (Chlorsilber löst sich nach Kohlrausch[1]) pro g-Äquivalent bei 18° in $1 \cdot 05 . 10^5$ Litern; bei der Ausführung der Reaktion wird durch den Überschuss des angewendeten Silbernitrats die Löslichkeit weit mehr heruntergedrückt werden.)

b. Über die Titration einiger sauer reagierenden Salze.

Nach dem Massenwirkungsgesetz muss der für ein hydrolytisch gespaltenes Salz geltende Gleichgewichtszustand:

$$SB + H_2O \rightleftarrows SH + BOH$$

vollständig im Sinne des oberen Pfeils verschoben werden, wenn wir

[1]) Wied. Ann. **50**, 136.

die freie Säure aus dem System entfernen, dieselbe etwa durch Alkali binden[1]). Umgekehrt wird im allgemeinen bei Metallsalzen qualitativ hydrolytische Spaltung angezeigt, wenn wir die freie Säure durch Alkali weitgehend titrieren können. Für diese im folgenden, sowie bei der Methylacetatmethode beschriebenen Titrationen wurde eine reine, kohlensäurefreie Natronlauge angewandt, welche aus metallischem Natrium hergestellt war[2]).

Wir können uns sofort überzeugen, dass Magnesiumsalze zufolge der immerhin beträchtlichen Basizität des Magnesiumhydroxyds nicht hydrolytisch gespalten sein können. Ich untersuchte ein sehr reines aus einem Merckschen Präparat durch dreimaliges Umkrystallisieren erhaltenes $MgSO_4 . 7H_2O$. 10 ccm einer $^1/_{32}$ äquivalenten Lösung wurden schon durch ca. 2 Tropfen = 0·08 ccm einer etwa $^1/_{46}$-norm. Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn deutlich alkalisch. Das Magnesiumsalz verhält sich hier wie in anderen Fällen wie ein echtes Neutralsalz, z. B.

Chlorbaryum, von dem 10 ccm einer $^1/_{16}$-norm. Lösung schon auf Zusatz von 0·05—0·08 ccm der Natronlauge bleibend gerötet wurden.

Wenig verschieden von den beiden zeigten sich die Chloride des Cers, Lanthans und Yttriums.

Bei Lanthanchlorid ($v = 32$) trat bei Anwendung von 10 ccm schon nach Zugabe weniger Tropfen eine leise, aber verschwindende Rötung auf, die bei Zusatz von ungefähr 0·12 ccm Natron ($v = 46$) bleibend wurde.

Ein wesentlich anderes Bild boten manche, häufig auch nur minimal gespaltene Salze einiger Schwermetalle, wie Zinksulfat, Kupferchlorid, Uranylnitrat, Bleichlorid etc. Hier kann die Säure weitgehend abtitriert werden, bis bleibende Rötung auftritt; in allen Fällen scheint aber der Farbenumschlag eher einzutreten, als die berechnete Menge Natron zu-

---

[1]) Eine andere Möglichkeit, die Säure zu entfernen, wäre die Trennung von der Base durch Dialyse des Salzes.

[2]) In ähnlicher Weise, wie es Smith (Ztschr. f. physik. Chem. 25, 155) beschrieb, und wie auch die Darstellung der Natronlauge für feinere Zwecke schon seit mehreren Jahren im hiesigen Institut betrieben wird. Man lässt die erbsengrossen Natriumstückchen, welche durch rasches Eintauchen in Alkohol und Äther gereinigt werden, in eine Wulfsche Flasche mit etwa $1^1/_2$ Liter Wasser einfallen. Das Wasser wird durch einen Strom reinen und von Sauerstoff befreiten Wasserstoffs in steter Bewegung erhalten, wozu der Wasserstoff durch vier Waschflaschen geschickt wird, welche nacheinander saure Permanganatlösung, eine alkalische Pyrogallollösung, starke Kali- oder Natronlauge und schliesslich reines Wasser enthalten. Eine Explosion wurde in den seltensten Fällen beobachtet.

gesetzt ist[1]). Höchst wahrscheinlich ist die Bildung basischer, unlöslicher Salze die Ursache dieser Erscheinung, welche ich bei einer Lösung von Kupfer- und Bleichlorid etwas genauer untersuchte.

Kupferchlorid. Die Lösung war nach einer Titration des Chlors nach Volhard genau $^1/_{32}$-normal.

10 ccm verbrauchten: 13·29 ccm $NaOH$, $v = 46·2$,
während sich berechnen: 14·44 „ „ „ .

Es sind deshalb nur ungefähr 92 % des gesamten Chlors titrierbar.

Noch verwickelter war die Erscheinung beim Bleichlorid, das ich in genau $^1/_{50}$-norm. Lösung untersuchte. Lässt man in eine Bleichloridlösung, die mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn versetzt ist, Natronlauge ($v = 46·2$) einfliessen, so beobachtet man schon nach Verbrauch von ca. 2 ccm deutliche Rötung, indem der Farbstoff von dem ausgeschiedenen Bleihydroxyd mechanisch festgehalten wird. Es wurde deshalb umgekehrt der Indikator erst nach dem Vermischen der Natronlauge mit der Bleilösung zugesetzt; so beobachtete ich:

Bei 10 ccm $PbCl_2$ + 4·6 ccm $NaOH$: keine Färbung,
„ „ „ + 6·9 „ „ : eben erkennbare Färbung,
„ „ „ + 7·3 „ „ : starke Rötung.

In diesem Falle sind nur ungefähr 79 % des Salzes zersetzbar.

Merklich hydrolytisch gespalten sind, wie ich später eingehend darlegen werde, Aluminium und Berylliumsalze. Demgemäss sind Aluminiumsalze auch völlig titrierbar mit dem Unterschiede, dass beim Chlorid der Umschlag schärfer erfolgt, was ja in der quantitativen Analyse schon seit langem benutzt wird. Beim Acetat ist der Umschlag sehr unscharf.

Berylliumsalze sind durch Natron weitgehend, jedoch auch nicht vollständig titrierbar.

c. Zersetzung eines Salzes durch Austreibung der Säure.

Ausser durch die genannten beiden Methoden lässt sich bei einigen Salzen die Hydrolyse noch in anderer Weise dem Auge direkt sichtbar machen. Bei Cyannatrium oder Cyankalium lässt sich die hydrolytisch abgespaltene Blausäure durch einen Luftstrom teilweise entfernen, da infolge der geringen elektrolytischen Dissociation des Cyanwasserstoffs derselbe mit nur geringer Kraft von dem Lösungsmittel zurückgehalten wird. (Mit anderen, obwohl stärker hydrolytisch dissociierten Chlorhydraten organischer Basen, lässt sich aus naheliegenden Gründen der analoge Versuch nicht ausführen.)

[1]) Das Auftreten der Alkalität wird natürlich auch durch die Löslichkeitsverhältnisse des gebildeten Metallhydroxyds mitbedingt werden.

Ein genauerer Versuch wurde mit einer Cyankaliumlösung ausgeführt, der sich auch wohl als Demonstrationsversuch für die Erscheinung der Hydrolyse eignen würde.

Ein sorgfältig gereinigter Luftstrom wurde durch zwei Kochflaschen gesaugt, von denen die erste eine auf 25° erwärmte, ca. $^1/_{50}$-normale Cyankaliumlösung enthielt, während sich in der zweiten zur Absorption der Blausäure eine ungefähr 5 prozentige Silberlösung befand[1]). Schon nach 15 Minuten langem Durchsaugen eines mässigen Luftstroms war die Silberlösung deutlich getrübt. Von Zeit zu Zeit wurden aus der Cyankaliumlösung 5 ccm herauspipettiert und mit $^1/_{100}$-norm. Silberlösung titriert. Nach mehrstündigem Durchleiten der Luft war ein Gleichgewichtszustand in der Lösung eingetreten: die freiwerdende Natronlauge hatte die Hydrolyse des Cyankaliums so weit zurückgedrängt, dass die nur in geringer Menge vorhandene Blausäure nicht mehr leicht vom Wasser abgegeben wurde.

Dieser Gleichgewichtszustand wurde bei einer genau $^1/_{50}$-norm. Cyankaliumlösung beobachtet, als ca. 10 % der Blausäure ausgetrieben war. Wir können den Zustand der Cyankaliumlösung vor und nach dem Durchleiten der Luft leicht durch Rechnung übersehen.

Nach den Messungen von Shields[2]) entspricht der Gleichgewichtszustand in einer $^1/_{50}$-norm. *KCN*-Lösung, gemäss den vorhandenen Konzentrationen:

$$\begin{array}{ccccc} KCN & + H_2O = & KOH & + & HCN \\ 0{\cdot}02\left(1-\frac{p}{100}\right) & & \frac{p}{100}\,0{\cdot}02 & & \frac{p}{100}\,(0{\cdot}02) \end{array}$$

(p = Prozentsatz der Hydrolyse) folgender Formel:

$$0{\cdot}02\left(1-\frac{p}{100}\right)k = \left(\frac{p}{100}\,0{\cdot}02\right)^2.$$

k ist nach Shields: $1{\cdot}3.10^{-5}$[3]). Hieraus berechnet sich $p = 2{\cdot}5$.

---

[1]) Bei diesem Versuche sind natürlich Spuren von Kohlensäure ängstlich auszuschliessen. Die Luft wurde mittels einer Wasserstrahlpumpe zunächst durch zwei Flaschen mit Permanganat und Kalilauge, dann durch ein ca. 2 m langes Rohr mit Natronkalk, schliesslich durch einen Turm mit festgestopfter Watte gesaugt.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 167.

[3]) Es kann nicht geleugnet werden, dass die k-Werte ziemlich mit der Konzentration variieren. Shields beobachtete:

Konzentration	p	$k.10^{-5}$
0·947	0·31	0·9
0·235	0·72	1·22
0·095	1·12	1·16
0·024	2·34	1·3

Nachdem 10 % Blausäure ausgetrieben sind, ist die Konzentration des Cyankaliums nur noch 0·018, und es entspricht der neue Gleichgewichtszustand der Bedingung:

$$0{\cdot}018.1{\cdot}3.10^{-5} = \left(0{\cdot}018 \cdot \frac{p'}{100} \cdot\right)\left(0{\cdot}018 \cdot \frac{p'}{100} + 0{\cdot}002\right),$$

p' = Prozentsatz der Hydrolyse, woraus: $p' = 0{\cdot}66$; die Hydrolyse ist demnach beinahe auf den vierten Teil zurückgegangen, und es scheint, dass diese kleinen Mengen von Blausäure nicht leicht durch einen Luftstrom ausgetrieben werden können.

VII. Quantitative Methoden der Hydrolyse.

Die quantitativen Methoden der Hydrolyse gründen sich einerseits auf die Messung der katalytischen Wirkungen, welche von den bei der Hydrolyse gebildeten Wasserstoffionen ausgeübt werden, andererseits auf die Messung der abnormen elektrischen Leitfähigkeit, aus der man bei einigen Salzen einen Schluss auf den Grad der Hydrolyse ziehen kann.

Von den auf katalytische Wirkungen gegründeten Methoden kamen die durch Wasserstoffionen bewirkte Verseifung von Methylacetat und die Inversion von Rohrzucker in Anwendung.

Inversionsmethode.

In diesem speziellen Falle der Inversion des Rohrzuckers durch Metallsalze wurden noch folgende beiden Fragen experimentell geprüft:

1. Wird bei Gegenwart der Metallsalze die Drehung des Rohrzuckers, der in ziemlich konzentrierter, etwa 7·5 prozentiger Lösung zur Verwendung kam, merklich geändert? Da bekanntlich manche Metallsalze bei Gegenwart hydroxylhaltiger Körper (Zucker, Glycerin) anormale Reaktionen zeigen, z. B. durch Natriumhydroxyd nur teilweise fällbar sind, war auch durch Bildung einer komplexen Verbindung ein Einfluss auf die Drehung des Zuckers denkbar. Der Versuch stellte das Gegenteil dieser Annahme fest. Es wurde der Einfluss einer normalen Aluminiumsulfatlösung auf die Drehung einer ca. 7 prozentigen Zuckerlösung untersucht:

Rechtsdrehung der Zuckerlösung allein	10·97°
Rechtsdrehung der Zuckerlösung bei Gegenwart des Salzes	10·99°

Der Unterschied liegt also gänzlich innerhalb der Versuchsfehler.

2. Übt etwa die Gegenwart des Zuckers einen erkennbaren Einfluss auf die Dissociation der Salze aus?

Es wurde hierzu die molekulare Leitfähigkeit einer Chlorkaliumlösung bei Gegenwart von 7 prozentiger Zuckerlösung ermittelt. Ich fand bei 25°:

v	μ (bei Gegenwart des Zuckers)	μ_1 (ohne Zucker)	$\frac{\mu}{\mu_1}$
32	108·6	127·3	0·853
128	113·9	133·6	0·852

Es findet demnach ein beträchtlicher Rückgang der Leitfähigkeit statt, der jedoch nur durch eine verringerte Wanderungsgeschwindigkeit in dem veränderten Medium bedingt ist. Eine Änderung der Dissociation des Salzes findet anscheinend nicht oder nur in unmerklichem Betrage statt, da das Verhältnis $\frac{\mu}{\mu_1}$ bei beiden Verdünnungen konstant ist.

Bei der geringfügigen Anzahl der Wasserstoffionen, welche in fast allen Fällen zu messen waren, liefert die gewöhnliche Methode zur Messung der Inversionskonstanten, d. h. bei niedriger Temperatur (25°), keine brauchbaren Resultate; es wurde deshalb die Inversion zunächst bei 100° vorgenommen, und zwar im wesentlichen nach der von Trevor[1]) für diese Temperatur ausgearbeiteten Methode, die dann später auch von Smith[2]) angewendet und in mehreren Punkten modifiziert wurde. Danach wird zunächst bei 100° die Inversionskonstante k für Wasserstoffionen bestimmter Konzentration ermittelt, beispielsweise für $^1/_{500}$- oder $^1/_{1000}$-norm. Salzsäure. Infolge der fast genau, besonders bei völlig dissociierten Säuren, d. h. bei Abwesenheit von Neutralsalz bestehenden Proportionalität zwischen Inversionsgeschwindigkeit und Konzentration der Wasserstoffionen, muss bei einer Verdünnung v der letzteren: $C = k.v$ bei nicht zu kleinen Werten von v eine Konstante darstellen, deren Wert von Trevor zu 17·92, von Smith zu rund 16 ermittelt wurde.

Der Vorgang der Zuckerinversion, ein Prozess erster Ordnung, verläuft nach der Gleichung: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$, wo a die anfängliche Konzentration des Rohrzuckers, x die zur Zeit t umgewandelte Menge desselben bedeutet; oder da den Konzentrationen des Rohrzuckers deren Drehungswinkel proportional sind:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}.$$

Hier bedeutet α_0 die anfängliche Rechtsdrehung des Rohrzuckers, α_0' die dieser entsprechende Linksdrehung und α die zur Zeit t noch vorhandene Rechtsdrehung. α_0' wurde aus α_0 vermittelst der bekannten Relation berechnet.

Statt ln wurde, wie üblich, $\log^{10}$ benutzt. Aus einem bei bestimmter Verdünnung v des zu untersuchenden sauren Salzes, z. B. eines Chlorhydrates oder Nitrates, d. h. eines Salzes einer starken Säure er-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **10**, 321. [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 144.

mittelten k-Wert ergiebt sich die hydrolytisch abgespaltene Menge von Säure in Prozenten ausgedrückt zu: $p = \frac{100.k.v}{C}$.

Die Ausführung der Methode

der Zuckerinversion ist schon von verschiedenen Autoren ausführlich beschrieben, und sollen deshalb nur einige wesentliche Punkte hervorgehoben werden.

Als Thermostat für ca. 100° diente entweder ein Wasserbad mit konstantem Niveau, wie es Trevor beschrieb, oder ein Thermostat nach d'Arsonval[1]). Derselbe war aus Kupfer gefertigt und enthielt in seinem inneren Raume eine Mischung von Glycerin und Wasser; der äussere Raum enthielt Wasser, dem zur Erhöhung der Siedetemperatur etwas Glycerin zugesetzt wurde. Es konnte auf diese Weise eine Temperatur von 99·7—99·8° genügend lange konstant erhalten werden.

Von der zu untersuchenden sauren Flüssigkeit wurden 10 ccm mit 10 ccm 15 prozentiger reiner Saccharoselösung gemischt und in Reagensröhren (16/2 cm) aus Kaliglas, welche mit Gummistopfen und Kapillarrohr verschlossen waren, im Wasserbade erhitzt. Um eine grössere Abkühlung des Bades zu vermeiden, wurden die Röhrchen einzeln, in Intervallen von etwa 5 Minuten, in das Bad eingesetzt und zu angemessenen Zeiten aus dem Erhitzungs- in das Abkühlungsbad gebracht. Als solches diente ein grosses, mit Rührwerk versehenes Gefäss aus Zink, dessen Wasser durch ein kleines, untergestelltes Flämmchen, sowie durch kaltes Leitungswasser auf eine Temperatur von ca. 17·5° gebracht wurde.

Schon nach etwa 8 Minuten langem Verweilen bei dieser Temperatur konnte der Inhalt der Röhrchen zur Polarisation gelangen. Die Beobachtung geschah im 1 dm Rohr mit Hilfe eines grossen Halbschattenapparates von Schmidt und Hänsch, der eine Ablesung auf $^1/_{100}{}^0$ gestattete unter genauer Berücksichtigung der Temperatur; die Einstellung blieb manchmal beträchlich hinter dieser Grenze zurück und wurde besonders bei gefärbten Flüssigkeiten etwas erschwert.

Die Konstante C.

Die Abweichung in den Werten der Konstanten C bei den beiden Autoren Trevor und Smith hat, worauf letzterer hinwies, sicherlich teilweise ihren Grund in der von Trevor angebrachten Korrektion der t-Werte in der Formel $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$. Durch die langsame Erwär-

[1]) Siehe Ostwald, Handbuch S. 205.

mung und Abkühlung der Röhrchen wird der t-Wert in der Formel nicht genau definierbar. Offenbar ist die anzubringende Korrektion Δt die Summe der Korrektionen, welche einerseits durch die Verzögerung der Reaktion während der Periode des Anwärmens $= \Delta t_1$, andererseits durch das Fortschreiten der Reaktion im Abkühlungsbade $= \Delta t_2$ anzubringen sind, so dass $\Delta t = \Delta t_1 + \Delta t_2$.

Trevor bestimmte Δt, indem er von zwei, Zucker und Säure enthaltenden Röhren die eine t_1 Minuten lang erwärmte und einmal abkühlte, die andere bei t_2 Minuten langer Erwärmung einer n-maligen Abkühlung unterwarf; die anzubringende Korrektion Δt berechnet sich dabei zu:

$$\Delta t = \frac{t_2 B_1 - t_1 B_2}{n B_2 - B_1},$$

wo B_1 und B_2 die dem t_1 und t_2 entsprechenden Werte von $\log \frac{a}{a-x}$ sind. Trevor findet für Δt — 1·25 Minuten. Dieser Wert ist von jedem t abzuziehen.

Offenbar ist dieser Wert für Δt zu hoch, denn wie Smith fand, und wie ich auch an meinen Messungen bestätigen konnte, nehmen nach Anbringung dieser Korrektion die k-Werte mit der Zeit fast jedesmal regelmässig ab. Bei obiger zur Bestimmung dieser Zeitkorrektion benutzten Versuchsanordnung tritt bei der n-maligen Abkühlung der Röhrchen noch ein weiteres, die Verzögerung der Reaktion bewirkendes Moment auf, was jedoch nicht näher ermittelt wurde. Auch wird bei Benutzung verschiedener Röhrchen infolge ungleichmässiger Beschaffenheit des Glases die Korrektion etwas verschieden ausfallen.

Übrigens erhielt ich bei Wiederholung der Trevorschen Bestimmung der Zeitkorrektion fast den nämlichen Wert wie letzterer, was aus den folgenden beiden Tabellen hervorgeht:

	Zeit	abgekühlt	Rechtsdrehung	$\log \frac{a}{a-x}$	Δt
		1. $\alpha_0 = 10{\cdot}73$; $\alpha_0' = 3{\cdot}64$:			
Rohr 1	20′	einmal	3·10	0·66610	— 1·27
Rohr 2	27′	dreimal	2·15	0·82502	
		2. $\alpha_0 = 10{\cdot}60$; $\alpha_0' = 3{\cdot}51$:			
Rohr 1	20′	einmal	2·81	0·70082	— 1·26
Rohr 2	16′	dreimal	4·93	0·45668	

Wie nun die später mitzuteilenden Tabellen ergeben, zeigen die k-Werte auch ohne Anbringung einer Korrektur für die Zeiten befriedigende Konstanz. Es sind deshalb alle mitgeteilten Konstanten ohne Anwendung einer Korrektionsgrösse für t berechnet worden.

Eine weitere Fehlerquelle, durch welche die Abweichungen in den Werten verschiedener Beobachter erklärt werden könnte, scheint mir in der etwaigen Verschiedenheit der für die Versuche nötigen Zuckerlösung zu liegen.

Wenigstens erhielt ich zu Anfang meiner Arbeit stets etwas niedrigere Werte für die Konstanten, als ich eine Lösung von gewöhnlichem Hutzucker benutzte. Ich gebe hier einige Inversionskonstanten für Salzsäure, welche ich zu Anfang meiner Untersuchung erhielt:

1. *HCl.* $v = 1000$. $\alpha_0 = 11{\cdot}02$; $\alpha_0' = 3{\cdot}75°$.

t	α	$\log \frac{a}{a-x}$	k
20	3·50	0·30904	0·0155
30	1·20	0·47477	0·0158
40	— 0·34	0·63663	0·0159

Zwei andere, mit $^1/_{500}$-norm. Salzsäure ausgeführte Versuche lieferten die k-Werte: 0·0300 und 0·0296.

Höchst wahrscheinlich enthielt der für diese Versuche verwendete Zucker Verunreinigungen, welche die Säure teilweise neutralisiert hatten. Bekanntlich wird Hutzucker häufig durch Spuren von Ultramarinblau gefärbt, das einen neutralisierenden Einfluss ausüben kann. Nach diesen Erfahrungen wurde deshalb stets eine reine, von Kahlbaum bezogene Saccharose benutzt und zur Herstellung aller Lösungen möglichst reines Wasser verwendet, dessen spezifische Leitfähigkeit den Wert 2×10^{-10} nicht überstieg.

In den folgenden Tabellen sind die von mir erhaltenen Inversionskonstanten für Salzsäure von der Verdünnung 500 und 1000 gegeben. Hier, wie in allen folgenden Tabellen bedeutet α_0 die ursprüngliche Rechtsdrehung, α_0' die daraus berechnete Linksdrehung, und α die zur Zeit t beobachtete Rechtsdrehung des Rohrzuckers.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	1. $\alpha_0 = 10{\cdot}70°$. *HCl*, $v = 1000$.			
15	8·0	14·42	0·25588	0·01705
25	5·26	14·40	0·43737	0·01749
35	3·53	14·40	0·61059	0·01744
			Mittel:	0·01732
	2. $\alpha_0 = 10{\cdot}66$; *HCl*, $v = 1000$.			
22	6·06	14·29	0·37256	0·0169
40	3·14	14·29	0·65810	0·0165
			Mittel:	0·0167

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
	3. $\alpha_0 = 11{\cdot}48$. *HCl*, $v = 500$.			
25	2·33	15·21	0·81477	0·0326
	4. $\alpha_0 = 10{\cdot}70$. *HCl*, $v = 500$.			
20	3·69	14·39	0·69417	0·03471
30	1·35	14·34	1·02622	0·03421
			Mittel:	0·03446
	5. $\alpha_0 = 10{\cdot}73$. *HCl*, $v = 500$.			
20	3·10	14·37	0·66610	0·03330

Der Mittelwert aus den fünf Beobachtungen für $k.v$: 17·32, 16·7, 16·3, 17·2, 16·7 nämlich: 16·8 wurde als Konstante C den folgenden Messungen zu Grunde gelegt. Die von mir ermittelte Konstante liegt zwischen dem von Trevor erhaltenen grösseren Werte 17·92 und dem neulich von Smith gefundenen 16·0. Es ist möglich, dass dieselbe noch um einige Zehnteleinheiten unsicher ist; da aber alle jetzt zu erwähnenden Bestimmungen bei Salzen in derselben Weise ausgeführt sind, kann jene mögliche Unsicherheit auf die Angaben der prozentischen Hydrolyse einen nur ganz untergeordneten Einfluss haben.

Über die Grenze der Anwendbarkeit der Inversionsmethode, Einfluss der Neutralsalze.

Im Laufe der Untersuchung machte ich die Beobachtung, dass manche Salze, bei denen durch qualitative Methoden, z. B. Indikatorreaktionen, wenn auch nur schwache Hydrolyse nachweisbar war, sich bei der Inversion von Rohrzucker wie Neutralsalze verhalten, und dass man sich hiernach durch Anwendung der Indikatorreaktionen allein oft groben Täuschungen über den Grad der Hydrolyse hingeben kann.

Wie schon verschiedene Autoren (vergleiche Smith, loc. cit.) gefunden haben, kommt auch ausgesprochenen Neutralsalzen, z. B. Chloriden starker Basen, die Eigenschaft, Zucker zu invertieren, in geringem, aber nachweisbarem Grade zu, falls man die Reaktion bei höherer Temperatur verlaufen lässt. Aus den erhaltenen Drehungswinkeln lässt sich jedoch nach der für einen Vorgang erster Ordnung gültigen Formel keine Konstante berechnen, vielmehr wachsen in der Regel die nach der Formel $k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$ berechneten k-Werte mit der Zeit beträchtlich an, so dass ein beschleunigender Einfluss zu existieren scheint; dafür sprechen die beim Zinkchlorid und Lanthan-

chlorid erhaltenen Resultate; in anderen Fällen scheint, wie bei ausgesprochenen Neutralsalzen, wie Chlorkalium, der Inversionsverlauf ein ganz unregelmässiger zu sein, so dass nicht selten im Laufe des Prozesses die Rechtsdrehung des Rohrzuckers wieder zu- statt abnimmt. Mit Recht, sagt Smith, stehen wir bei dieser Eigenschaft der Neutralsalze, Rohrzucker bei höherer Temperatur zu invertieren, vor einer rätselhaften Erscheinung. Die von Smith beobachtete Inversion durch Wasser allein ist höchst wahrscheinlich geringen Verunreinigungen (Salzen) zuzuschreiben, welche während des Erhitzens vom Glase abgegeben werden; jedenfalls beobachtete ich, dass die Leitfähigkeit von Wasser, welches einige Zeit in den mit Gummistopfen verschlossenen Kaliglasröhrchen erhitzt wurde, häufig nicht unbeträchtlich zugenommen hatte. (Vielleicht handelt es sich bei diesen Zersetzungen des Rohrzuckers auch nicht um eine Spaltung in Trauben- und Fruchtzucker, also eine eigentliche Inversion, sondern um andere Reaktionen, bei denen die ursprüngliche Rechtsdrehung des Rohrzuckers abnimmt.) Zur Erklärung der merkwürdigen, durch Neutralsalze bewirkten Inversion seien noch folgende Punkte aufgeführt:

1. Man könnte daran denken, dass ausser den Wasserstoffionen noch andere Ionen wenn auch in weit geringerem Grade, die Fähigkeit, Rohrzucker zu invertieren, besitzen.

2. Es ist auch, entgegen Smiths Ansicht, eine Inversion durch die sogenannten Neutralsalze infolge geringfügiger hydrolytischer Spaltung des Salzes nicht unbedingt von der Hand zu weisen. Wie ich später an dem Beispiel des Aluminiumchlorids zeigen werde, nimmt der hydrolytische Zerfall dieses Salzes, welcher bei gewöhnlicher Temperatur nur unbeträchtlich ist, mit steigender Temperatur erheblich zu. Ähnliches könnte, wenn auch weniger ausgeprägt, bei einem Neutralsalz zutreffen; es könnte dies weiter vielleicht die Erscheinung erklären, dass manche Neutralsalze, wie Chlorbaryum, fast unmerkliche, andere, wie Lanthanchlorid, hingegen recht deutliche invertierende Wirkungen ausüben können. Der unregelmässige Inversionsverlauf ist vielleicht in der Versuchsanordnung begründet, z. B. durch Verschiedenheiten der Glasröhren bedingt, welche bald mehr, bald weniger verunreinigende Substanzen abgeben.

Wie ich ferner nachweisen konnte, bewirkt auch sehr verdünnte Säure manchmal keinen regelmässigen Inversionsverlauf mehr, indem mit wachsenden t-Werten, infolge Neutralisation der Säure, die Konstanten nicht unbeträchtlich abnehmen. Ein mit Salzsäure von der Verdünnung $2 \cdot 10^4$ ausgeführter Versuch zeigte folgendes Bild:

$\alpha_0 = 10{\cdot}48°$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
60	13·60	14·05	0·01414	0·00024
92	14·02	14·05	—	—
150	13·47	14·02	0·01738	0·00012
230	13·28	14·02	0·02355	0·00010

Bei einer Wiederholung des Versuchs erhielt ich fast genau dieselben Zahlen mit dem einzigen Unterschiede, dass ein Fallen des k-Wertes wenigstens innerhalb zwei Stunden nicht zu beobachten war.

$\alpha_0 = 10{\cdot}71$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
60	13·78	14·30	0·01609	0·00027
123	13·22	14·30	0·03411	0·00028

Wird als wahrscheinlichster k-Wert 0·00026 angenommen, so erweist die Kleinheit der daraus berechneten Konstanten $C = k.v = 5{\cdot}2$ gegenüber der früher gefundenen 16·8, dass bei dieser Verdünnung schon eine enorme Neutralisation der Säure eingetreten sein muss. Dieser Befund steht in scheinbarem Widerspruch mit einem von Smith (loc. cit. S. 223) erhaltenen Resultat, wonach bei dem sauren sebacinsauren Natrium noch Wasserstoffionen von der Verdünnung 130000 exakt messbar sind. Vielleicht erklärt sich die Abweichung dadurch, dass wie in anderen Fällen die Gegenwart des Neutralsalzes einen schützenden Einfluss ausübt.

Falls ein solcher schützender Einfluss[1]) eines Neutralsalzes nicht vorhanden ist, so scheint mir hiermit auch eine obere Grenze der Anwendbarkeit der Methode gefunden zu sein. So scheint bei einem Chlorhydrat die Hydrolyse nach genannter Methode nicht mehr exakt bestimmbar zu sein, falls der Betrag der Spaltung

bei der Verdünnung 64 bei etwa 0·3 % $\left(= \frac{64.100}{2.10^4}\right)$

„ „ „ 100 „ „ 0·5 % liegt.

Ich gehe dazu über, in dem nachfolgenden Abschnitt die Messungen nach der eben diskutierten Inversionsmethode an einer Reihe von Salzen mitzuteilen. Die schon eingangs erwähnte Methylacetatmethode, sowie die Versuche, aus der Leitfähigkeit der Salze Schlüsse auf eine etwaige hydrolytische Spaltung abzuleiten, werden im späteren Abschnitte der Arbeit besprochen.

[1]) Derselbe kann bei verschiedenen Metallsalzen verschieden sein.

VIII. Anwendung der Inversionsmethode.

Zur besseren Übersicht über das folgende seien die wichtigsten Metalle in der Anordnung des natürlichen Systems zusammengestellt, wobei die in dieser Arbeit auf eine etwaige hydrolytische Spaltung ihrer Salze untersuchten Metalle mit einem Stern bezeichnet sind.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Kleine Perioden	*Li** *Na*	*Be** *Mg**	*B* *Al**	. .	. .	. .	. .
Grosse Perioden	*K** *Cu** *Rb* *Ag* *Cs* *Au*	*Ca* *Zn** *Sr* *Cd** *Ba** *Hg**	*Sc* *Ga* *Y** *In* *La** *Yb*	*Ti* *Ge* *Zr* *Sn* *Ce** *Pb**	*V* *As* *M* *Sb* *Bi*	*Cr* *Mo* *W* *Ur**	*Mn**

Die ersten drei Hauptserien der grossen Perioden werden durch stark elektropositive Metalle ausgefüllt. Ob in den Gruppen: *K*, *Rb*, *Cs*; *Ca*, *Sr*, *Ba*; (*Sc*), *Y*, *La*; die basischen Eigenschaften der Hydroxyde von den einwertigen nach den dreiwertigen hin abnehmen, darüber kann bei dem Mangel an Methoden, bei starken Basen überhaupt graduelle Unterschiede zu machen, zur Zeit nichts genaueres ausgesagt werden.

Bei der Inversion zeigen die Salze dieser Metalle (Chloride) das typische Verhalten der Neutralsalze. Ich teile hier Versuche von Messungen an Chlorkalium, Chlorbaryum und Lanthanchlorid mit. Alle Präparate waren auf das sorgfältigste gereinigt, das $BaCl_2.2H_2O$ durch dreimaliges Umkrystallisieren eines Merckschen Präparates. Das $LaCl_3.6H_2O$ war aus Lanthanammoniumnitrat hergestellt, welches ich in reichlicher Menge von Herrn Prof. Muthmann-München gütigst erhalten habe, und wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank abstatten möchte. Durch Glühen wurde obiges Doppelsalz in Lanthanoxyd verwandelt, letzteres in der berechneten Menge norm. Salzsäure gelöst, und das Chlorid wiederholt umkrystallisiert. Wegen der hygroskopischen Eigenschaften des Salzes geschah das Einstellen der Lösung durch Titration des Chlors.

Auffällig ist die erhebliche Inversionsfähigkeit des Lanthanchlorids, das, wie später gezeigt wird, sich bei gewöhnlicher Temperatur elektrisch völlig normal, d. h. frei von Hydrolyse verhält. Es ist nicht ausgeschlossen, dass es sich hier um eine mit der Zeit fortschreitende Spaltung handelt, die jedoch auch nur geringfügig sein kann, denn aus dem nach 180 Minuten gefundenen k-Werte berechnet sich die mögliche Hydrolyse zu nur 0·4 %.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		KCl, $v = 64$. $\alpha_0 = 10{\cdot}91°$.		
180	14·36	14·46		
260	14·22	14·46		
325	14·11	14·46		
410	13·88	14·46		
		$BaCl_2$, $v = 32$. $\alpha_0 = 10{\cdot}27°$.		
128	13·73	13·85	0·00378	—
195	13·57	13·87	0·00950	—
252	13·66	13·78	0·00380	—
313	13·65	13·75	0·00317	—
442	13·73	13·81	0·00252	—
		$LaCl_3$, $v = 64$. $\alpha_0 = 10{\cdot}27°$.		
180	8·60	13·84	0·20664	0·00115
240	6·57	13·79	0·42199	0·00176
300	3·47	13·74	0·59766	0·00199
360	2·29	13·74	0·77815	0·00216

Diesem gegenüber invertiert Chlorbaryum fast gar nicht, Chlorkalium sehr wenig [1]), der grösste nach 195 Minuten konstatierte Zurückgang der Rechtsdrehung um 0·3° bei Chlorbaryum kann auch durch andere Umstände verursacht sein. Es muss weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, ob, was höchst wahrscheinlich ist, der Unterschied zwischen Chlorbaryum und Lanthanchlorid auf einer Differenz in den basischen Eigenschaften der Hydroxyde beruht.

Die Metalle der kleinen Perioden.

Scharf unterschieden von den eben erwähnten Hauptserien der grossen Perioden sind die Vertreter der kleinen Perioden, indem die der zweiten und dritten Reihe angehörigen, Beryllium und Aluminium, in ihren Salzen weitgehende Hydrolyse zeigen. Ihre Hydroxyde müssen daher zu den schwächeren Basen gerechnet werden.

Das in manchen Eigenschaften dem Beryllium und Magnesium ähnliche Lithium verhält sich, wie zu erwarten, wie ein Alkalimetall; seine Salze zeigen bei der Inversion das typische Verhalten der Neutralsalze. Es sei hier ein Versuch mit Lithiumchlorid angeführt:

$LiCl$, $v = 64$. $\alpha_0 = 10{\cdot}66$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
105	14·06	14·21	0·00460	
192	14·08	14·21	0·00399	
278	13·64	14·21	0·01778	
356	13·53	14·21	0·02129	

[1]) Smith (l. c.) beobachtete eine grössere invertierende Wirkung der $^1/_{64}$-norm. Chlorkaliumlösung.

Magnesiumsalze zeigen, wie schon aus der völlig neutralen Reaktion hervorgeht, keine Spur von Hydrolyse und verhalten sich auch bei der Inversion wie wirkliche Neutralsalze. Aus der leichten Zersetzbarkeit des wasserhaltigen Magnesiumchlorids in Oxyd, resp. basische Salze beim Erhitzen im Sinne der Gleichung:

$$MgCl_2 + H_2O = Mg.Cl.OH + HCl$$

oder:

$$MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl$$

ist man daher nicht berechtigt, auf eine hydrolytische Dissociation in wässeriger Lösung zu schliessen. Ein mit Magnesiumsulfat ausgeführter Inversionsversuch lieferte folgendes:

$MgSO_4$, $v = 64$. $\alpha_0 = 10{\cdot}32°$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
150	13·54	13·97	0·01358	
210	13·61	13·93	0·01009	
290	13·33	13·85	0·01662	
440	12·82	13·91	0·03544	

Beryllium- und Aluminiumsalze.

In den Berylliumsalzen begegnen wir den ersten, durch deutliche Hydrolyse charakterisierten Verbindungen. Bekanntlich zeigen die Berylliumsalze einerseits Analogie mit den Magnesiumsalzen, andererseits schliessen sie sich in vielen Eigenschaften den Aluminiumverbindungen an, so in der beiden gemeinsamen Löslichkeit ihrer Hydroxyde in starken Alkalien. Gerade die letzterwähnte Ähnlichkeit der Berylliumverbindungen mit denen des Aluminiums kommt in dem gleichartigen Verhalten bei der hydrolytischen Dissociation zum Ausdruck. Ich untersuchte das Sulfat und Chlorid. Zur Herstellung der Sulfatlösungen diente reines $BeSO_4.4H_2O$. Das Chlorid konnte wegen seiner schweren Krystallisierbarkeit und seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht direkt verwendet werden; es wurde deshalb aus dem Sulfat mit der berechneten Menge Chlorbaryum eine Lösung des Chlorids hergestellt und diese auf die richtige Verdünnung gebracht.

Aus den Zahlen ist ersichtlich, dass das Sulfat des Berylliums schwächer invertiert als das Chlorid, eine Erscheinung, die wir beim Aluminium wieder antreffen werden. Ob dieselbe in dem geringen Prozentsatz der hydrolytischen Spaltung des Sulfats gegenüber dem Chlorid ihren Grund hat, lässt sich nicht direkt angeben. Höchst wahrscheinlich wird die invertierende Wirkung der Schwefelsäure geringer, und die Konstante C selbst bei grösseren Verdünnungen nicht ganz von letzterer Grösse unabhängig sein, als bei der Salzsäure.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		$Be(SO_4)$, $v = 128$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}46$.		
20	10·90	14·02	0·10932	0·00547
25	10·22	13·94	0·13481	0·00540
35	8·96	13·92	0·19133	0·00545
			Mittel:	0·00545
		2. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}46$.		
23	10·74	14·13	0·11914	0·00518
45	7·95	14·13	0·24977	0·00555
60	6·62	14·08	0·32774	0·00546
			Mittel:	0·00540
		$BeCl_2$, $v = 64$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}32$.		
30	5·49	13·83	0·40125	0·0134
36	4·33	13·83	0·50433	0·0140
53	2·52	13·83	0·73942	0·0139
75	1·43	13·83	0·98548	0·0131
		2. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}64$.		
34	4·92	14·26	0·46215	0·0137
52	2·82	14·26	0·70387	0·0135
71	1·45	14·26	0·99275	0·0139
84	1·10	14·26	1·11273	0·0134
			Mittel	0·0136
		$BeCl_2$, $v = 128$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}32$.		
30	7·77	13·86	0·25134	0·00838
60	4·56	13·86	0·48280	0·00805
75	3·29	13·86	0·62456	0·00833
		2. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}64$.		
34	7·49	14·30	0·28086	0·00827
64	4·23	14·30	0·52900	0·00826
			Mittel:	0·00827
		$BeCl_2$, $v = 256$. $\alpha_0 = 10{\cdot}64$.		
60	10·11	14·34	0·30959	0·00516
91	4·83	14·34	0·47260	0·00519
			Mittel	0·00518
		$BeCl_2$, $v = 512$. $\alpha_0 = 10{\cdot}64$.		
58	9·30	14·29	0·18655	0·00322
81	6·67	14·29	0·33090	0·00408
			Mittel	0·00365

Wenn eine Differenz in der prozentischen Hydrolyse beim Chlorid und Sulfat vorliegt, so kann dieselbe nicht bedeutend sein, jedenfalls ist die Hydrolyse von derselben Grössenordnung.

Aluminiumchlorid. Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinheit des Aluminiumchlorids verwendet. Ein sehr reines Präparat von der Zusammensetzung: $AlCl_3.6H_2O$ wurde durch Ausfällen einer konzentrierten Aluminiumchloridlösung mit rauchender Salzsäure gewonnen. Die Präparate wurden in einem mit Chlorcalcium und Ätzkalk beschickten Exsikkator bis zum konstanten Gewicht stehen gelassen. Vier Präparate verschiedener Darstellung, welche zu den nachfolgenden Versuchen gedient hatten, lieferten bei der Analyse folgende Werte:

Al	= 10·94	11·04	10·94	11·29%	ber. 11·22%
Cl	= 44·03	44·04	43·97	43·93%	„ 44·04%

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		$AlCl_3$, $v = 32$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}78$.		
15	3·37	14·31	0·62801	0·0419
26	1·17	14·31	1·08745	0·0418
			Mittel:	0·0419
		2. Versuch: $\alpha_0 = 11{\cdot}44$.		
15	3·50	15·16	0·63663	0·0424
25	1·31	15·16	1·06342	0·0425
			Mittel:	0·0425
		$AlCl_3$, $v = 64$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 11{\cdot}09$.		
22	2·48	17·75	0·7700	0·0350
36	0·90	17·75	1·21455	0·0337
			Mittel:	0·0344
		2. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}82$.		
21	2·69	14·39	0·72831	0·0347
30	1·31	14·39	1·04079	0·0347
			Mittel:	0·0347
		$AlCl_3$, $v = 128$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}87$.		
26	3·03	14·46	0·67873	0·0261
42	1·27	14·46	1·05637	0·0252
			Mittel:	0·0257
		2. Versuch: $\alpha_0 = 11{\cdot}17$.		
20	4·47	14·80	0·51995	0·0259
30	2·51	14·80	0·77232	0·0257
			Mittel:	0·0258
		$AlCl_3$, $v = 256$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}81$.		
30	4·04	14·38	0·55138	0·0184
55	1·37	14·38	1·02104	0·0186
			Mittel:	0·0185

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		2. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}95$.		
30	4·11	14·57	0·54962	0·0183
50	1·64	14·57	0·94862	0·0189
			Mittel:	0·0186
		3. Versuch: $\alpha_0 = 11{\cdot}11$.		
22	6·02	14·78	0·39007	0·0178[1])
42	2·23	14·78	0·82137	0·0195
64	0·94	14·78	0·19654	0·0187
			Mittel:	0·0185
		$AlCl_3$, $v = 512$.		
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}94$.		
22	7·43	14·55	0·29187	0·0133
35	4·64	14·55	0·49634	0·0142
50	3·01	14·55	0·68429	0·0137
			Mittel:	0·0137
		2. Versuch: $\alpha_0 = 11{\cdot}08$.		
32	5·51	14·77	0·42587	0·0133
56	2·62	14·77	0·75108	0·0134
			Mittel:	0·0134

Aluminiumsulfat wurde in sehr reinem Zustande von der annähernden Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ aus einem Merckschen Präparat durch zweimaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gewonnen. Zwei Bestimmungen bei den Verdünnungen 128 und 256 lieferten folgendes Resultat.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		$Al_2(SO_4)_3$, $v = 128$. $\alpha_0 = 12{\cdot}64$.		
20	8·95	16·93	0·27683	0·0138
30	6·13	16·93	0·44120	0·0147
40	4·57	16·93	0·56874	0·0142
			Mittel:	0·0142
		$Al_2(SO_4)_3$, $v = 256$. $\alpha_0 = 12{\cdot}47°$.		
20	9·87	16·71	0·22866	0·0114
40	6·27	16·71	0·42571	0·0118
			Mittel:	0·0116

Bezüglich des Verhältnisses der Konstanten des Chlorids und Sulfats sind die Bemerkungen von S. 32 zu wiederholen.

Aus den Mittelwerten der bei den einzelnen Verdünnungen gefundenen Konstanten des Berylliumchlorids und Aluminiumchlorids, bei denen die Erscheinung am genauesten studiert wurde, ist weiter die prozentische Hydrolyse ($= 100.x$) berechnet:

[1]) Zu Anfang kamen Temperaturschwankungen vor.

v	k	$k \cdot v$	$100 \cdot x$	$K = \frac{x^2}{v(1-x)}$ [1]
		Hydrolyse des $BeCl_2$ bei 99·7°.		
64	0·0136	0·8704	5.18	$4{\cdot}42.10^{-5}$
128	0·00827	1·05805	6·30	$3{\cdot}31.10^{-5}$
256	0·00518	1·32608	7·90	$2{\cdot}65.10^{-5}$
512	0·00365	1·86880	11·12	$2{\cdot}73.10^{-5}$
		Hydrolyse des $AlCl_3$ bei 99·7°.		
32	0 0422	1·3504	8·04	$2{\cdot}2\ .10^{-4}$
64	0·0346	2.2144	13·2	$3{\cdot}14.10^{-4}$
128	0·0258	3·3024	19·7	$3{\cdot}78.10^{-4}$
256	0·0185	4·736	28·2	$4{\cdot}33.10^{-4}$
512	0·0136	6·9632	41·4	$5{\cdot}71.10^{-4}$

Versucht man, aus den Zahlen der prozentischen Hydrolyse des Aluminiumchlorids die Konstante K (S. 12) zu berechnen, so erweisen sich die K-Werte, wie die letzte Kolumne der vorigen Tabelle zeigt, nicht streng konstant. Es ist in den Zahlen ein deutlicher Gang bemerkbar; in dem Intervall von $v = 32$ bis $v = 512$ wachsen die K bis auf den doppelten Wert. Die Ursache ist jedenfalls darin zu suchen, dass die benutzte Gleichung nur für binäre Elektrolyte gültig ist. Die Hydrolyse eines Elektrolyten, wie $AlCl_3$, verläuft höchst wahrscheinlich zufolge der drei Gleichungen:

$$AlCl_3 + H_2O = AlCl_2.(OH) + HCl$$
$$AlCl_3 + 2H_2O = AlCl(OH)_2 + 2HCl$$
$$AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl,$$

was einen sehr komplizierten Gleichgewichtszustand bedingt.

Auch beim Berylliumchlorid sind die nach der Formel berechneten K-Werte nur in erster Annäherung konstant.

Trotzdem lassen die Zahlen eine ungefähre Schätzung der Basizität der beiden Metallhydroxyde zu.

Setzen wir: $\frac{K_4}{K_{3(Al)}}$ annähernd $= 4{\cdot}10^{-4}$

$\frac{K_4}{K_{3(Be)}}$ „ $= 3{\cdot}5.10^{-5}$,

so ergiebt sich $K_{Be} : K_{Al}$ annähernd $= 40 : 3{\cdot}5$. Berylliumhydroxyd ist demnach rund eine elfmal stärkere Base als Aluminiumhydroxyd. Durch rein chemische Methoden wäre es kaum möglich, überhaupt einen Unter-

[1] Hier ist der Faktor $^1/_{55{\cdot}5}$ nicht berücksichtigt, da es sich in diesem Falle nur um einen Vergleich der Stärke zweier Basen handelt.

schied in den Basizitäten der beiden Hydrate zu entdecken. Das Resultat darf daher wohl mit einigem Recht als der erste Anfang einer genaueren Definition der Metallbasen hinsichtlich ihrer Stärke gelten.

Selbstverständlich beziehen sich diese Schätzungen auf den durch die Versuchsanordnung gegebenen Zustand des Salzes, d. h. auf 100°. Sie dürfen nicht ohne weiteres auf andere Temperaturverhältnisse übertragen werden, denn wir werden im letzten Kapitel erfahren, dass die Temperatur auf den Zustand eines hydrolytisch gespaltenen Salzes von wesentlichem Einfluss ist.

Das der Hauptserie der vierten Gruppe angehörige Cer verhält sich hinsichtlich seiner Vierwertigkeit dem Silicium, Zinn, Blei etc. analog. Es bildet Salze von der Formel CeX_4, welche durch die gelbe Farbe des vierwertigen Cerions ausgezeichnet sind, und welche, nach ihren Reaktionen zu schliessen, wie Stannisalze hydrolytisch gespalten sind. Mit letzteren teilen die Cerisalze auch die Tendenz zur Doppelsalzbildung. Ich erwähne hier das bekannte Salz: $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, das sich ebenfalls mit saurer Reaktion in Wasser löst, woraus jedenfalls auf eine Zersetzung des Doppelsalzes im Sinne der Gleichung:

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 = 2\,NH_4NO_3 + Ce(NO_3)_4,$$

sowie starke Hydrolyse des gebildeten Cerinitrats zu schliessen ist.

Als dreiwertiges Metall reiht sich das Cer dem Yttrium und Lanthan an, mit denen es durch das fast stets gemeinsame Vorkommen verwandt ist. Wie später gezeigt werden soll, verhält es sich elektrisch neutral. Seine invertierende Wirkung erinnert auch an die der Lanthansalze. Es finde hier ein Versuch mit Cerochlorid Erwähnung:

$CeCl_3$, $v = 32$. $\alpha_0 = 10{\cdot}98$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
85	10·54	14·60	0·14151	0·00166
145	6·03	14·60	0·38403	0·00265
179	3·54	14·56	0·61416	0·00343

Also recht beträchtliche Inversion, welche jedoch keinesfalls auf einen Säuregehalt des ursprünglichen Präparates zurückgeführt werden kann, denn die benutzte Lösung reagierte nicht deutlich erkennbar sauer. Falls es sich um eine hydrolytische Dissociation handelt, so kann der Betrag der Zersetzung auch nur ein geringer sein, da nach dem k-Wert $= 0{\cdot}00265$ die prozentische Hydrolyse 0·5 % nicht übersteigt.

Von den Metallen der sechsten Gruppe: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran wurde ein Salz des letzten Repräsentanten von der Zusammensetzung UrO_2X_2 untersucht. Eine eingehendere Untersuchung des Anfangsgliedes der Reihe, Chrom, in Bezug auf Hydrolyse seiner Salze, worüber schon einige Beobachtungen vorliegen[1]), ist für später in Aussicht genommen. Chrom und Uran zeigen bekanntlich als sechswertige Elemente ein genau entgegengesetzes Verhalten:

$CrO_2(OH)_2$ besitzt nur saure Eigenschaften, die Verbindungen der Formel: CrO_2X_2, z. B. CrO_2Cl_2, haben den Charakter von echten Säurechloriden.

Im $UrO_2(OH)_2$ sind hingegen saure wie basische Eigenschaften vertreten; es verhält sich dieses Hydroxyd dem Blei-, Aluminium- und Zinkhydroxyd analog. Wie die Salze der ersteren beiden zeigen Uranylsalze, der deutlich ausgeprägten sauren Reaktion entsprechend, merkliche Hydrolyse, deren Grösse später annähernd angegeben wird.

Metalle der beiden ersten Nebenserien.

Kupfersalze sind im einwertigen Zustande in gewissen Eigenschaften den Silber- und Aurosalzen, wenn auch nur entfernter, verwandt. Ob die den Cuprosalzen zu grunde liegende Base $Cu(OH)$ ($= Cu_2O + H_2O$) wie $Ag(OH)$ ($= Ag_2O + H_2O$) zu den stärksten gerechnet werden muss, kann bei der Unlöslichkeit der bekannten Salze des einwertigen Kupfers schwerlich entschieden werden. Die Base des zweiwertigen Kupfers ist im Hinblick auf die Thatsache, dass bei mehrwertigen Metallen die Basizität der Hydroxyde mit steigender Valenz abnimmt (Beispiele: $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$, $Ce(OH)_3$ und $Ce(OH)_4$ u. a.), jedenfalls von schwächerem Charakter, ihre Salze zeigen deutliche Hydrolyse. Ich untersuchte eine Kupferchloridlösung von der Verdünnung 128 auf ihre invertierende Wirkung; die Lösung zeigt auf Lackmus ziemlich starke Reaktion.

$CuCl_2$, $v = 128$. $\alpha_0 = 11{\cdot}14°$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
20	13·95	15·12	0·03498	0·00175
50	11·57	15·04	0·11392	0·00227
85	7·27	15·05	0·31601	0·00372

Eine zweite Bestimmung ($\alpha_0 = 9{\cdot}84$) lieferte etwas kleinere Zahlen, z. B. nach 60 Minuten: $\alpha + \alpha_0' = 9{\cdot}89$, woraus $k = 0{\cdot}0021$.

[1]) Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 40.

Die invertierende Wirkung erweist sich demnach als nicht bedeutend, ausserdem nehmen die k-Werte mit wachsendem t stark zu, was höchst wahrscheinlich in einer partiellen Reduktion zu Cuprosalz, wobei freie Salzsäure gebildet werden muss, seinen Grund hat.

Kupferchloridlösungen zeigen in noch anderer Hinsicht ein interessantes Verhalten[1]). Bekanntlich wird eine blaue Kupferchloridlösung von bestimmter Konzentration beim Erwärmen grün. Entsprechend einem ganz ähnlichen Verhalten der Chromchloridlösungen hängt diese Erscheinung sehr wahrscheinlich mit einer Verschiebung des in der Lösung befindlichen Gleichgewichtszustandes:

$$CuCl_2 \rightleftarrows CuCl' + Cl',$$

im Sinne des unteren Pfeils zusammen. Vielleicht wirkt eine solche Verschiebung auf die hydrolytische Spaltung derartig ein, dass letztere mit steigender Temperatur zurückgeht.

Zink, Kadmium, Quecksilber.

Die weitgehende Analogie zwischen den beiden ersten Gliedern der zweiten Nebenserie, Zink und Kadmium, kommt auch in dem gleichartigen Verhalten bei der Hydrolyse, d. h. in ihren gleichen basischen Eigenschaften zum Ausdruck. Quecksilber nimmt eine Sonderstellung ein.

Von Zinksalzen untersuchte ich das Chlorid und Sulfat. Die Lösung von Zinkchlorid wurde durch Ausfällen einer Zinksulfatlösung mit der berechneten Menge Chlorbaryum erhalten. Sie zeigt nur äusserst schwach saure Indikatorreaktion und erweist sich, im Gegensatz zu dem festen Zinkchlorid, das wie Chlormagnesium leicht zur Bildung basischer Salze neigt, als äusserst beständig.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		$ZnCl_2$, $v = 16{\cdot}8$.		
76	12·62	14·72	0·06685	0·00088
190	8·10	14·65	0·25735	0·00136
		$ZnCl_2$, $v = 33{\cdot}6$.		
115	13·21	14·62	0·06434	0·00056
215	10·30	14·62	0·15240	0·00071

Etwas geringere k-Werte wurden beim Zinksulfat $v = 16$ erhalten.

110	14·53	15·52	0·02862	0·00026
165	13·90	15·52	0·04788	0·00030

[1]) Vergl. auch H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 77.

Eine etwas grössere, sonst aber ähnlich invertierende Wirkung üben Kadmiumsalze aus, deren Messungen hier nicht mitgeteilt sind. Demnach weichen die Salze des Zinks und Kadmiums nur wenig von den echten Neutralsalzen ab. Nach den eben mitgeteilten Zahlen kann beispielsweise die mögliche Hydrolyse beim Zinkchlorid

bei $v = 16{\cdot}8$ (aus $k = 0{\cdot}00088$) : 0·09 %
bei $v = 33{\cdot}6$ (aus $k = 0{\cdot}00056$) : 0·12 %

nicht übersteigen, d. h. Beträge, wie sie in ähnlicher Grössenordnung scheinbar bei Neutralsalzen beobachtet wurden.

Ein sehr bedeutender Sprung besteht von den eben genannten zu den jetzt zu besprechenden Salzen des Quecksilbers, bei denen sehr merkwürdige Verhältnisse auftreten. Bekanntlich wird die Fähigkeit der Quecksilbersalze, elektrolytisch zu dissociieren, bestimmt durch die Art der Bindung des Quecksilberatoms [1]).

Man muss unterscheiden:

1. Quecksilber-Sauerstoffsalze, welche merklich elektrolytisch dissociiert und weitgehend hydrolytisch gespalten sind.

2. Quecksilbersalze der Nichtsauerstoffsäuren, welche entweder eine Quecksilberhalogen-, Quecksilberstickstoff-, Quecksilberkohlenstoff- oder Quecksilberschwefelbindung [2]) in ihrem Molekül enthalten, und von denen einige ausgesprochenen Charakter von Pseudosalzen (s. S. 14) tragen. Die Salze der Nichtsauerstoffsäuren sind entweder gar nicht oder, wie Quecksilberchlorid, äusserst wenig elektrolytisch und damit auch nur wenig hydrolytisch gespalten.

Ein Versuch, die Hydrolyse des Quecksilberchlorids nach der Inversionsmethode zu bestimmen, misslang infolge der reduzierenden Wirkung des Rohrzuckers auf das Salz. Die mit kleinen Beträgen beginnenden k-Werte wuchsen mit der Zeit sehr schnell an, und es war bald eine Ausscheidung von Kalomel zu konstatieren. Im zehnten Abschnitt werden wir Anhaltspunkte zur Beurteilung der hydrolytischen Spaltung

---

[1]) Vergl. H. Ley und H. Kissel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357.

[2]) Beispiele hierfür treten uns in den Quecksilbersalzen der Rhodanwasserstoff-: *HSCN* und Xanthogensäure: $HS.CS.OCH_5$ entgegen, und eine Reihe von Beobachtungen deuten darauf hin, dass diese Salze sich den nicht dissociierten Quecksilbersalzen, wie Quecksilbercyanid analog verhalten. Es scheint allgemein, dass die Metall-Schwefelbindung nur bei den stark elektropositiven Metallen, Kalium, Natrium, Calcium, Baryum etc., elektrolytische Dissociation aufkommen lässt. Die grosse Löslichkeit der Quecksilber-, Chrom-, Nickel-, Kobalt-, Kupfer- und Eisensalze der Xanthogensäure in organischen nicht dissociierenden Lösungsmitteln, wie Äther und Schwefelkohlenstoff, scheint hierfür ein sehr wahrscheinlicher Beleg zu sein.

des Sublimats kennen lernen. Übrigens wird den Quecksilbersalzen noch ein besonderes Studium gewidmet werden, so dass dieselben hier kürzer abgehandelt werden können.

Zum Schlusse erwähne ich noch einige mit

Bleichlorid

angestellte Versuche. Das der Nebenserie der vierten Gruppe angehörige Blei verhält sich im Zustande der Vierwertigkeit wie die entsprechenden Stanniverbindungen, d. h. die Pb^{IV}-Salze werden durch Wasser im Sinne der Gleichung:

$$PbX_4 + 4H_2O = PbO_2 . 2H_2O + 4H.X$$

weitgehend zersetzt und sind nur in Form komplexer Verbindungen, wie $Me_2'PbX_6$, einigermassen in wässeriger Lösung beständig. Die Salze des zweiwertigen Bleies erwiesen sich nach der Inversionsmethode nur wenig hydrolytisch gespalten, obwohl die wässerige Lösung deutlich sauer reagierte.

$PbCl_2$, $v = 100$.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
		1. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}46$.		
30	13·05	14·05	0·03207	0·00107
68	11·12	14·03	0.10096	0·00149
97	9.50	14·02	0·16903	0·00173
		2. Versuch: $\alpha_0 = 10{\cdot}42$.		
68	10·96	14·13	0·11033	0·0016
95	9·28	14·13	0·18259	0·0019

Die k-Werte steigen also mit der Zeit merklich an, auch lieferte der zweite Versuch etwas höhere Werte. Aus dem nach 30 Minuten beobachteten k-Werte $= 0{\cdot}00107$ berechnet sich die Hydrolyse einer $^1/_{100}$-norm. Bleichloridlösung zu rund 0·6 %.

IX. Versuche mit der Methylacetatmethode.

Es ist von gewissem Interesse, die nach der Inversionsmethode gewonnenen Befunde unabhängig durch eine andere Methode kontrollieren zu können. Die besonders von Ostwald angewandte Methylacetatmethode schien hier Erfolge zu versprechen. Bei der geringen Menge der hydrolytisch abgespaltenen Wasserstoffionen musste die Verseifung des Methylacetats ebenfalls bei höherer Temperatur durchgeführt werden. Es wurde eine besondere Methode für die Temperatur 100° ausgearbeitet. Das

Verfahren der Methylacetatverseifung durch saure Salze, ein Vorgang erster Ordnung:

$$CH_3CO_2CH_3 + H_2O\,(+\text{Salz}) = CH_3CO_2H + CH_3OH\,(+\text{Salz})$$

war in folgender Form projektiert.

Eine Mischung wässeriger Lösung von Ester und sauer reagierendem Salz sollte in Glasröhrchen im Thermostaten bei 100° erhitzt werden, etwa in ähnlicher Weise, wie es bei der Inversionsmethode geschehen; nach Verlauf bestimmter Zeit war die freigewordene Essigsäure zu titrieren. Hierbei muss natürlich vorausgesetzt werden, dass auch das anwesende Salz für die Titration nicht störend wirkt, d. h. glatt und vollständig mit Natron titrierbar ist. Wie wir früher sahen, ist diese Bedingung bei manchen Salzen, wie Aluminiumchlorid, recht gut erfüllt, und beschäftigt sich der spezielle Teil vorwiegend mit der Messung der Hydrolyse von Aluminiumchlorid nach dieser Methode.

Bei den Vorversuchen zu dieser Methode zeigte sich sofort, dass auf die Güte der verwendeten Gläser grosses Gewicht zu legen war, indem beim Erhitzen einer Aluminiumchloridlösung in zugeschmolzenen, gewöhnlichen Reagensröhrchen, die wegen ihrer leichten Bearbeitung beim Zuschmelzen zuerst benutzt wurden, der Titer der Lösung ganz beträchtlich abnahm. So war beispielsweise der Titer von 10 ccm einer Aluminiumchlorid-Lösung, $v = 40$ vor dem Erhitzen: 13·4 ccm *NaOH*,
nach $4^1/_2$ stündigem Erhitzen: 12·4 „ „

Sehr brauchbar und für ähnliche Versuche sehr zu empfehlen sind hingegen Reagensgläser aus Normalglas von Schott und Gen. Diese Gläser sind vor der Lampe gut zu bearbeiten, und änderte sich der Titer einer Aluminiumchloridlösung beim Erhitzen darin nicht merklich. Zwei der eben erwähnten Röhrchen wurden mit $^1/_{40}$-norm. Aluminiumchloridlösung 3 Stunden erhitzt:

Titer von 10 ccm vorher: 13·75 ccm *NaOH*, nachher: Rohr 1: 13·70, Rohr 2: 13·75 ccm *NaOH*.

Das Methylacetat wurde in $^1/_{32}$-norm. Lösung verwendet und die für 100 ccm nötige Menge mit Hilfe einer Kapillarpipette abgemessen. Letztere, aus einem Kapillarrohr ohne Ausbauchung, wie bei der gewöhnlichen Form der Pipetten hergestellt, hatte ein inneres Lumen von ca. 1 mm, und war ihre Spitze so fein ausgezogen, dass die für den Versuch nötige Menge von ca. 0·23 g in ca. $^1/_2$ Minuten austropfte. Wie der Versuch zeigte, gab die Pipette bei gleicher Behandlung (es wurde der Rest der Flüssigkeit stets ausgeblasen), immer recht genau die gleichen Mengen von Methylacetat ab:

1 : 0·2372 g
2 : 0·2357 „
3 : 0·2371 „
4 : 0·2373 „
5 : 0·2373 „
6 : 0·2371 „

Die grösste Abweichung unter Nr. 2 beträgt nicht ganz 0·7 % vom Mittelwert.

Der Gehalt an wirksamem Methylacetat, welcher der abgemessenen Menge entsprach, wurde durch vollständige Verseifung mittels $^1/_{50}$-norm. Salzsäure bestimmt. Die von der Pipette abgegebene Menge Methylacetat wurde mit $^1/_{50}$-norm. Salzsäure auf 100 ccm aufgefüllt und ein Teil in mehreren Röhrchen auf 100° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden 10 ccm titriert.

Die Methode der Messung

gestaltet sich nach diesem folgendermassen: Die nötige Menge Säure oder des zu untersuchenden Salzes und das mittels der Pipette abgemessene Acetat werden im Kölbchen auf 100 ccm aufgefüllt. Ca. 15 ccm hiervon werden sodann in die besprochenen Röhrchen gefüllt, die trichterförmig ausgezogen sind. Jedes Röhrchen ist vorher sauber gereinigt und ca. $^1/_4$ Stunde mit Wasserdampf ausgeblasen. Nach dem Zuschmelzen der Röhrchen werden dieselben einzeln, in Zwischenräumen von ca. 5 Minuten, in den 100°-Thermostaten gebracht, nach Verlauf bestimmter Zeit bei 17° abgekühlt und 10 ccm ihres Inhalts mit ca. $^1/_{50}$-norm. Natronlauge unter Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïn titriert. Da bei gewöhnlicher Temperatur die Katalyse des Methylacetats selbst durch $^1/_{250}$-norm. Salzsäure nur äusserst langsam erfolgt, braucht man sich bei der Operation des Zuschmelzens der Röhrchen u. s. w. nicht sehr zu beeilen.

Eine Zeitkorrektion wurde nicht angebracht, da die Konstanten für Salzsäure auch ohne korrigierten t-Wert genügende Übereinstimmung zeigten. Die Berechnung der Konstanten k geschah nach der bekannten Formel: $k = \frac{1}{t} \log^{10} . \frac{A - A_0}{A - A_t}$, wo A der Gesamttiter, A_0 der anfängliche Titer und A_t derjenige zur Zeit t bedeutet. Die prozentische Hydrolyse ist daraus: $p = \frac{100.k.v}{C}$, wo $C = k'v'$ die Konstante für Wasserstoffionen von der Konzentration $\frac{1}{v'}$ (z. B. für HCl, $v = 500$) bedeutet. Diese Konstante C ist zunächst zu bestimmen.

Die folgenden Tabellen enthalten die Konstanten für Salzsäure von der Verdünnung 250 und 500 und die Temperatur 99·7°.

t	A_t	$\log \frac{A-A_0}{A-A_t}$	k
	HCl, $v = 500$.		
	1. $A = 15{\cdot}70$. $A_0 = 1{\cdot}10$.		
67	4·15	0·10177	0·00159
113	6·03	0·17892	0·00158
152	7·35	0·24266	0·00158
	2. $A = 15{\cdot}60$. $A_0 = 1{\cdot}00$.		
24	2·25	0·03887	0·00162
67	4·20	0·10914	0·00160
	3. $A = 15{\cdot}60$. $A_0 = 1{\cdot}00$.		
31	2·50	0·04708	0·00152
59	3·80	0·09247	0·00157
92	5·10	0·14552	0·00156
	HCl, $v = 250$.		
	4. $A = 16{\cdot}55$, $A_0 = 1{\cdot}95$.		
33	4·90	0·10102	0·00306
64	7·30	0·19821	0·00310
	5. $A = 16{\cdot}55$. $A_0 = 1{\cdot}95$.		
26	4·40	0·07977	0·00307
31	4·80	0·09431	0·00304
60	7·00	0·18435	0·00307

Aus den Mittelwerten $k'v'$ der fünf Bestimmungen 0·795, 0·805, 0·775, 0·770, 0·765 berechnet sich die Konstante: $C = 0{\cdot}782$. Dabei ist auffällig, dass die mit der $^1/_{250}$-norm. Salzsäure erhaltenen Werte (im Mittel 0·77) etwas niedriger sind, als die mit der verdünnteren Säure (im Mittel 0·79) gewonnenen; es hängt dies vielleicht mit der noch nicht vollständigen Dissociation der Säure bei der Verdünnung 250 zusammen. Die Katalyse des Methylacetats verläuft also rund 20 mal langsamer als die Zuckerinversion, was in unserem Falle von einigem Vorteil ist.

Einfluss von Neutralsalzen.

Wie die Zuckerinversion wird auch der Vorgang der Methylacetatverseifung in geringer, aber doch messbarer Weise durch Neutralsalze ausgelöst, wie auch in beiden Fällen die Neutralsalze einen erheblich steigernden Einfluss auf die katalytische Wirksamkeit der Wasserstoffionen der starken Säuren ausüben. Es finde hier ein vorläufiger Versuch mit einer Chlorkaliumlösung Erwähnung:

KCl, $v = 32$. $A = 14{\cdot}69$, $A_0 = 0{\cdot}09$.

t	A_t	$\log \frac{A-A_0}{A-A_t}$	k
140	0·30	0·00896	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$
240	0·53	0·01596	$6{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$
310	0·70	0·02120	$6{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$
350	0·86	0·02620	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-5}$

Danach nur äusserst geringe Verseifung; die k-Werte nehmen mit wachsendem t etwas zu, doch scheint nach diesem Versuche die Katalyse des Methylacetats weit regelmässiger zu erfolgen, als die analoge Zersetzung des Rohrzuckers unter dem Einfluss der Neutralsalze. Es braucht wohl nicht besonders erwähnt zu werden, dass wegen der Kleinheit der zu beobachtenden Werte den k-Werten eine gewisse Unsicherheit anhaftet. — Da die genaue Kenntnis dieser Wirkung der Neutralsalze von einigem Interesse zu sein scheint, soll die Katalyse des Methylacetats durch verschiedene, im ersten Teil erwähnte Neutralsalze noch genauer studiert werden.

Der vorstehende Versuch dürfte jedenfalls gezeigt haben, dass die verseifende Wirkung des Chlorkaliums gegenüber der nun zu besprechenden Katalyse durch saure Salze, wie Aluminiumchlorid, ganz zu vernachlässigen ist.

$AlCl_3$, $v = 32$. $A = 28{\cdot}90$, $A_0 = 14{\cdot}30$.

	t	A_t	$\log \frac{A-A_0}{A-A_t}$	k
1.	34	16·80	0·08156	0·00240
	74	19·60	0·19587	0·00265
	124	22·60	0·36501	0·00294
2.	54	18·40	0·14316	0·00265
	78	20·20	0·22483	0·00288
	117	22·48	0·35681	0·00305
	134	23·30	0·41616	0·00311

In beiden Versuchsreihen nehmen die k-Werte, wie die letzte Kolumne zeigt, recht erheblich ab, was unmöglich auf Versuchsfehler zurückzuführen ist. Der Grund liegt höchst wahrscheinlich in einer mit der Zeit fortschreitenden Änderung des Zustandes der Lösung, durch welche Wasserstoffionen in grösserer Menge gebildet werden. Die aus der Spaltung des Methylacetats herrührende Essigsäure wird sich mit dem vorhandenen Neutralsalz ($AlCl_3$) teilweise umsetzen: $AlCl_3 + 3\,HOCOCH_3 = Al(OCOCH_3)_3 + 3\,HCl$, wodurch Salzsäure in kleiner Menge entsteht. Diese Verdrängung einer stärkeren Säure

durch eine schwächere ist von Arrhenius theoretisch und experimentell an dem System ($NaCl + HOCOCH_3$) studiert worden, doch werden sich die dort gegebenen Formeln nicht direkt auf unser System übertragen lassen. Dieselbe Erscheinung konnte ich bei der Katalyse des Methylacetats durch Salzsäure bei Gegenwart von Lanthanchlorid nachweisen. Bei dem zu erwähnenden Versuch war die Salzsäure von der Verdünnung $400 = \left(32 . \frac{100}{8}\right)$, das Lanthanchlorid $= 32 . \frac{100}{100 - 8}$; diese Verhältnisse entsprechen ungefähr dem Zustand der Aluminiumchloridlösung, d. h. eines Salzes von der Verdünnung 32 bei 8 % iger Hydrolyse.

Der Endpunkt der Titration ist infolge der Gegenwart des Lanthanchlorids nur sehr schwer zu erkennen, weshalb die Genauigkeit der Messung nicht so gross ist, wie die der früheren. Trotzdem ist der erwähnte Einfluss unverkennbar.

$A = 16{\cdot}1. \quad A_0 = 14{\cdot}5.$

t	A_t	$\log \frac{A - A_0}{A - A_t}$	k
30	3·45	0·06226	0·00207
56	5·20	0·12692	0·00227
126	9·50	0·34481	0·00274

Eine genauere Betrachtung der (Seite 45) erhaltenen Zahlen für Aluminiumchlorid ergiebt, dass bei dem ersteren Versuch die Änderung der k-Werte mit der Zeit fast genau linear verläuft, beim zweiten Versuch machen sich Versuchsfehler störend geltend. Um den wahrscheinlichsten Wert für die Konstante des Aluminiumchlorids zu erhalten, wurde deshalb für $t = 0$ (wo der störende Einfluss des Neutralsalzes beliebig klein ist) extrapoliert. Der so erhaltene Wert k_{32} ist 0·00216, woraus sich die prozentische Hydrolyse des Aluminiumchlorids bei der Verdünnung 32 zu 8·8 % berechnet. Dieser Wert ist, jedenfalls infolge der Unsicherheit der Extrapolation, etwas grösser als der nach der Inversionsmethode gefundene $= 8{\cdot}04$ %, stimmt jedoch der Grössenordnung nach mit jenem überein; übrigens zeigen ja auch die nach verschiedenen Methoden gefundenen Dissociationswerte der Säuren manchmal erhebliche Abweichungen[1]).

X. Die Bestimmung der Hydrolyse aus der Leitfähigkeit der Salze.

Nach den Messungen von Ostwald zeigen normal dissociierte und analog gebaute Salze in den Werten der äquivalenten Leitfähigkeit

[1]) Siehe Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 650—651.

zwischen zwei gleichen Verdünnungen eine annähernd konstante Differenz. So ist z. B. $\mu_{1024} - \mu_{32} = C.n_1n_2$,
wo n_1 und n_2 die Wertigkeiten des Anions und Kations und C eine Konstante ist, deren Wert nahe bei 10 liegt.

Nicht selten begegnet man Ausnahmen dieser Regel, welche durch abnorme Dissociation bedingt sind. Am bekanntesten ist hier das Verhalten der Quecksilber- und Kadmiumhalogensalze. Die Halogenverbindungen des Kadmiums geben infolge eines durch Polymerisation veranlassten komplizierteren Gleichgewichtszustandes beträchtlich höhere Δ-Werte. Es finden hier die Resultate der Messungen von Grotian und Wershofen bei den drei Kadmiumhalogenen und Kadmiumnitrat bei 18° Platz, $\Delta = \mu_{1000} - \mu_{32}$, wobei μ_{32} durch Interpolation berechnet wurde:

	v	μ		v	μ		v	μ		v	μ
$CdCl_2$	1000	97·9	$CdBr_2$	1000	96·2	CdJ_2	1000	91·6	$Cd(NO_3)_2$	1000	101·3
	32	63·0		32	53·8		32	41·9		32	82·4
	Δ =	34·9		Δ =	42·4		Δ =	49·7		Δ =	18·9

Von Interesse ist die Zunahme der Δ-Werte in der Reihe vom Chlorid zum Jodid, während beim Nitrat der Δ-Wert fast auf die normale Grösse gesunken ist.

Noch verwickeltere Verhältnisse liegen bei den Quecksilbersalzen der Halogenwasserstoffsäuren vor[1]), welche bei sehr geringer Dissociation einen sehr kleinen Δ-Wert aufweisen, während sich die Quecksilbersalze der starken Sauerstoffsäuren, abgesehen von beträchtlicher Hydrolyse, sonst normal verhalten.

Überhaupt scheint weitaus in der Mehrzahl der Fälle eine Metallsauerstoffbindung die Bildung komplexer Salzmoleküle und anormale Dissociation zu verhindern oder wenigstens zu verringern.

Eine andere Ausnahme der Ostwaldschen Regel wird durch Hydrolyse bedingt und äussert sich, je nachdem ein Salz erster oder zweiter Klasse vorliegt, in verschiedener und für jedes charakteristischer Weise.

1. Bei Salzen erster Klasse (Salze schwacher Basen mit starken, anorganischen Säuren) zeigt sich die Hydrolyse in abnorm hohen Δ-

[1]) Anormal verhalten sich ferner viele Salze, z. B. Kupfersalze der Amidosäuren, etwa des Glykokolls. Man könnte zunächst an eine Kupfer-Sauerstoff-Bindung denken, z. B. die Formel des amidoessigsauren Kupfers: $Cu\langle^{O.COCH_2NH_2}_{O.COCH_2NH_2}$ schreiben; wie demnächst ausführlich mitgeteilt werden soll, weisen diese Salze wie die Amidosäuren selbst sehr kleine μ-Werte auf, so dass höchst wahrscheinlich Kupfer-Stickstoff-Bindung vorhanden ist, d. h. die Salze als Cuprammoniumverbindungen angesehen werden müssen.

Werten, da die abgespaltene Säure eine weit, ca. viermal, höhere Leitfähigkeit als das unzersetzte Salz besitzt. Durch Vergleich des normalen Δ-Wertes (d. h. bei einem Salze ohne Hydrolyse) mit dem an dem hydrolytisch gespaltenen Salze beobachteten, kann man direkt den Grad der Hydrolyse schätzen.

Es ist nun nicht zweckmässig, die normalen Δ-Werte ein für allemal festzusetzen, da die Konstante C (S. 47) auch von der Natur des Anions und Kations etwas abhängig ist, und da wiederum bei Halogen- und Sauerstoffverbindungen kleine Differenzen vorkommen. In der folgenden Tabelle sind einige Δ-Werte aus vorhandenem Beobachtungsmaterial[1]) zusammengestellt, wobei ausschliesslich einwertige Ionen berücksichtigt wurden. $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$.

	K_{25^0}	K_{18^0}	Na_{25^0}	Na_{18^0}	Li_{25^0}	Li_{18^0}
Cl	12·6 O.	8·8 K.	11·9 O.	9·0 K.	11·5 O.	8·9 K.
ClO_3	11·9 O.	9·8 K.	10·3 O.		9·4 O.	
ClO_4	13·6 O.		11·5 O.		10·9 O.	
Br	12·5 O.	8·1 Kr.	12·0 O.			
BrO_3	11·1 W.					
J	12·2 O.	8·2 K.	13·4 O.		10·0 O.	
JO_3	11·1 W.		10·2 W.			
JO_4			10·4 W.			
NO_3	12·9 O.	9·7 Kr.	11·2 O.	8·4 Kr.	10·2 O.	

Demnach giebt dasselbe Anion mit verschiedenen Kationen häufig recht beträchtliche Differenzen in den Δ-Werten. Weiter hat die Temperaturdifferenz von nur 7° einen erheblichen Einfluss, wie aus der Gegenüberstellung der Werte bei $t = 18^0$ und $t = 25^0$ ersichtlich; allgemein wachsen die Δ-Werte mit steigender Temperatur erheblich. Es ist dies besonders mit Benutzung der von Wood[2]) bei 0° und Krann-

[1]) Die Buchstaben bedeuten die Namen der Beobachter: K.: Kohlrausch, Kr.: Krannhals, O.: Ostwald, W.: Walden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 522.

hals[1]) bei höheren Temperaturen erhaltenen Leitfähigkeitszahlen ersichtlich, aus denen sich folgende Werte für $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$ ergeben. (Es sind die bei $t = 50{\cdot}3$, $82{\cdot}0$ und $99{\cdot}4^0$ von Krannhals ermittelten Werte um ca. 0·1 Einheit zu klein, da sie die Differenz $\mu_{1000} - \mu_{32}$ darstellen.)

$t =$	0^0	18^0	25^0	$50{\cdot}3^0$	82^0	$99{\cdot}4^0$
Δ für KCl	7·3	9·9	12·6	19·9	29·6	(28·5)
Δ für KNO_3	—	9·7	12·9	23·5	34·6	40·0
Δ für $NaCl$	6·5	9·0	11·9	19·0		37

Dieser Einfluss muss bei Berechnung der Hydrolyse berücksichtigt werden, und sind stets nur Messungen bei derselben Temperatur zu vergleichen.

Bei Berechnung der Hydrolyse eines Metallsalzes aus seiner Leitfähigkeit wurde deshalb stets so verfahren, dass das hydrolytisch gespaltene Salz mit einem normalen Salz mit gleichem Anion verglichen wurde.

Aus praktischen Gründen habe ich vorläufig die Chloride (und nur einige Nitrate) der zwei- und dreiwertigen Metallbasen) untersucht; es waren deshalb zunächst die Messungen an normalen Chloriden eines zwei- und dreiwertigen Metalles auszuführen.

a. Als normales Chlorid $MeCl_2$ wählte ich Chlorbaryum, für welches folgende Zahlen der äquivalenten Leitfähigkeit erhalten wurden:

v	$BaCl_2$.	μ	$T = 25^0$.
32		107·6	
64		112·3	
128		116·8	
256		120·6	
512		124·1	
1024		126·4	

$\Delta = 18{\cdot}8$.

Die eigene Leitfähigkeit des Wassers ist von den direkt erhaltenen μ-Werten in Abzug gebracht.

b. Als normales Chlorid $MeCl_3$ sollte mir zuerst Luteokobaltchlorid: $(Co(NH_3)_6)Cl_3$ dienen, da dieses Salz von neutraler Reaktion, und die Base $(Co(NH_3)_6(OH)_3$ sicher sehr stark ist. Leider erhielt ich keine brauchbaren Zahlen, da, wie die Bestimmung zeigt, der Δ-Wert ganz abnorm hoch ausfiel:

v	$Co(NH_3)_6Cl_3$.	μ	$T = 25^0$.
32		115.4	
128		134·2	
1024		152·2	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 250.

Es rührt dies von einer teilweisen Zersetzung her, denn schon beim Stehen in Glasgefässen nimmt die Leitfähigkeit nicht unbedeutend zu; so wurde nach 24 stündigem Stehen $\mu_{1024} = 160{\cdot}6$ beobachtet.

Nach Muthmanns[1]) Untersuchung über die Wertigkeit der Ceritmetalle ist Lanthanchlorid, das Salz einer starken Base, als normales Vergleichsmaterial geeignet. Ich gebe im folgenden die von mir erhaltenen Zahlen; das Salz wurde, wie früher erwähnt, aus $La(NO_3)_6(NH_4)_3$, das ich der Güte des Herrn Prof. Muthmann verdanke, dargestellt. μ_1 und μ_2 beziehen sich auf zwei verschiedene Präparate[2]).

$LaCl_3$. $T = 25°$.

v	μ_1	μ_2
32	105·8	105·5
64	112·1	
128	118·0	
256	123·4	
512	127·3	
1024	131·5	

$\Delta = 25{\cdot}7$.

Für die folgenden Berechnungen sind als normale Δ-Werte die abgerundeten Zahlen 19, bezw. 26 benutzt worden.

Ist für ein hydrolytisch gespaltenes Salz, im speziellen Falle ein Chlorid bei einer bestimmten Verdünnung die Leitfähigkeit L gefunden, so ist $L = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2$,
wo μ_1 die Leitfähigkeit des unzersetzten Salzes, μ_2 die der abgespaltenen Salzsäure bedeutet.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1833.

[2]) Die von mir bestimmten μ-Werte für Lanthanchlorid sind um ca. 6% höher als die von Muthmann (Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1833) ermittelten:

v	μ
32	99·05
64	105·3
128	111·9
256	117·4
512	122·1
1024	124·8

$\Delta = 25{\cdot}7$.

Auf eine diesbezügliche Anfrage teilte mir Herr Prof. Muthmann freundlichst mit, dass sein zu der Bestimmung verwendetes Lanthanmaterial nach nachträglicher Prüfung noch etwas Ytteriterden enthalten hätte. Eine von ihm ausgeführte Atomgewichtsbestimmung ergab den Wert 139·5, und Fraktionieren mit Ammoniak erhöhte im schwächer basischen Teile das Atomgewicht auf 140·1, während das mir übersandte Material, womit die im Text angegebene Leitfähigkeitsbestimmung ausgeführt wurde, sofort 138·4 als Atomgewicht des Lanthans lieferte.

Folglich: $x = \frac{L - \mu_1}{\mu_2 - \mu_1}$. Für μ_2 wurde $\mu\infty(HCl) = 395$ gesetzt. μ_1 die normale Leitfähigkeit des Salzes bei $v = 1024$ kann angenähert folgendermassen berechnet werden: Wie aus allen nachher angeführten, bei 25° gemessenen Leitfähigkeiten ersichtlich, entfernen sich die gefundenen Δ-Werte nicht sehr von den normalen, die Hydrolyse kann demnach selbst bei der höchsten, untersuchten Verdünnung 1024 nicht gross sein; der normale μ_1-Wert wurde deshalb durch Addition des normalen Δ-Wertes 19, bezw. 26 zu dem Wert bei $v = 32$ erhalten.

In gleicher Weise wurde die für spätere Rechnungen nötige Maximalleitungsfähigkeit des Salzes bestimmt, indem nach Ostwald bei einem Salze: $MeCl_2$: 6,

„ „ : $MeCl_3$: 8 Einheiten zu dem Wert μ_{1024} hinzugezählt wurden.

Die so ermittelten Zahlen für x sind nur als erste Annäherungen zu betrachten, deren Genauigkeit durch spätere Untersuchungen vergrössert werden soll, sie sind sicher etwas zu klein, da μ_1 infolge der auch bei $v = 32$ stattfindenden, geringen Hydrolyse etwas zu gross angenommen ist. Zu einem etwas genaueren Werte von μ_1, z. B. bei $v = 32$, würde man durch Ermittelung der Leitfähigkeit des Salzes bei Gegenwart der betreffenden Säure gelangen, wodurch die Hydrolyse zurückgedrängt wird. Dieses Verfahren wird jedoch nicht in allen Fällen anwendbar sein, da bei manchen Salzen (wenn auch weniger bei grossen Verdünnungen), Bildung komplexer Moleküle befürchtet werden muss, ausserdem auch noch nicht untersucht worden ist, wieweit die Dissociation eines Salzes $Me''X_2$ oder $Me'''X_3$ durch Zusatz von Säure HX beeinflusst wird.

Die nachher angeführten Bestimmungen bei den Chloriden der Schwermetalle lassen erkennen, dass ihre äquivalenten Leitfähigkeiten bei der Verdünnung 32 fast übereinstimmend mit einem in der Nähe von $100.(10^{-7})$ liegenden Werte beginnen und je nach der Wertigkeit des Kations und der bestehenden hydrolytischen Spaltung mehr oder weniger stark mit der Verdünnung ansteigen.

Ein ganz anderes Bild geben die Leitfähigkeitswerte bei Salzen zweiter Klasse, bei welchen beide Bestandteile hinlänglich schwach sind. Ich gebe an dieser Stelle das von Arrhenius-Walker studierte Beispiel des Anilinacetats wieder:

v	μ	$T = 25°$
25	30·1	
50	31·4	
100	32·8	
200	34·4	
400	37·0	
800	39·5	

Bei niederen Verdünnungen setzt also μ mit einem abnorm kleinen Werte ein, ausserdem nimmt die Leitfähigkeit bis zu den höchsten Verdünnungen nur um einen verhältnismässig geringen Betrag zu. Wird der eine Bestandteil des Salzes zweiter Klasse, z. B. der basische stärker, so wird die hydrolytische Spaltung geringer, und das Salz verhält sich, wie das eingangs erwähnte Beispiel des Ammoniumacetats lehrt, hinsichtlich des Verlaufs der μ-Werte fast völlig normal.

Ich habe nun eine Reihe von Metallacetaten auf ihre Leitfähigkeit untersucht, ob man etwa aus einem ähnlich abnormen Gang der Leitfähigkeitswerte wie beim Anilinacetat Schlüsse auf eine vorhandene hydrolytische Spaltung ziehen könnte.

Für die Leitfähigkeit der Metallacetate gilt allgemein folgendes:

1. Nur die Acetate der starken Basen vom Typus des

Natriumhydroxyds, Baryumhydroxyds, Magnesiumhydroxyds

verhalten sich völlig normal, geben eine normale Differenz Δ und gehorchen genau dem Gesetz von Kohlrausch.

2. Beträchtlich entfernen sich von den eben genannten Acetaten diejenigen der sicher recht starken, dreisäurigen Basen

Cerohydroxyd und Lanthanhydroxyd,

die nach den Untersuchungen von Muthmann und den von mir mitgeteilten Messungen in Form der Chloride und Nitrate, überhaupt in Verbindung mit starken Säuren sich elektrisch völlig normal verhalten, und welche, wie im Abschnitt VIII auseinandergesetzt, nicht oder doch nur geringfügig hydrolytisch gespalten sein können. Ebengenannte Acetate, denen sich höchstwahrscheinlich diejenigen mancher anderen, dreiwertigen Metalle der „seltenen Erden", wie Yttrium, der Didymmetalle etc. anschliessen werden, sind bei niederen Verdünnungen ($v = 32$) weit weniger dissociiert als die Acetate der zuerst genannten Metalle, und steigt die Leitfähigkeit bis $v = 1024$ erheblich an, wie das besonders gut aus der später zu erwähnenden graphischen Darstellung ersichtlich ist.

3. Den unter 1. aufgeführten Metallacetaten kommen, was die Leitfähigkeitswerte betrifft, die essigsauren Salze von

Kobalt, Nickel, Mangan und Zink

am nächsten; die Leitfähigkeitskurven nähern sich denen für Baryumacetat erhaltenen sehr. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, dass die Basen dieser Metalle, wie ja auch aus der analytischen Chemie bekannt, zu den stärkeren gerechnet werden müssen.

4. Ganz andere Werte beobachtete ich bei den Acetaten des Uranyls, Bleies, Aluminiums, Quecksilbers,

denen sich das Kupferacetat teilweise anschliesst. Bei der Verdünnung 32 setzen diese Salze, genau wie Anilinacetat mit einem abnorm kleinen μ ein, welch' letzteres bei höheren Verdünnungen jedoch weit stärker als bei dem Acetat der organischen, einsäurigen Base ansteigt, so dass der Δ-Wert immer abnorm hoch ausfällt.

Dieses eigenartige Verhalten erklärt sich sicher durch hydrolytische Spaltung, die beim Quecksilbersalz einen sehr hohen Betrag erreicht. Wie aus der beigefügten Kurventafel ersichtlich, ist der Verlauf der Kurven beim Anilinacetat und den unter 4. genannten, hydrolytisch gespaltenen Metallacetaten beträchtlich verschieden. Es wird dies höchst wahrscheinlich in dem vom Anilinacetat abweichenden, komplizierteren Gleichgewichtszustand in der Lösung der Acetate der mehrwertigen Metalle seinen Grund haben. Beispielsweise wird beim Quecksilberacetat dieser Gleichgewichtszustand durch folgendes Bild auszudrücken sein:

$$Hg\cdot\begin{matrix}OH\\OCOCH_3\end{matrix} + HOCOCH_3 \rightleftarrows H_2O + Hg\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix} + 2H_2O \rightleftarrows HgO.H_2O + \\ + 2HOCOCH_3.$$

Aus diesem Grunde wurde auch vorläufig darauf verzichtet, aus den Werten der hydrolytisch gespaltenen Acetate (unter 4.) den Grad der Hydrolyse zu bestimmen und zu untersuchen, ob ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei den hydrolytisch gespaltenen Salzen zweiter Klasse mit einsäuriger Basis.

Den unter 4. genannten Metallen schliesst sich höchst wahrscheinlich das Kupfer an, dessen Salze mit starken Säuren wie Salzsäure und Salpetersäure deutlich sauer reagieren, sich trotzdem jedoch, wie S. 62 gezeigt werden wird, elektrisch anscheinend normal verhalten, d. h. einen normalen Δ-Wert liefern. Dem gegenüber beginnt das Acetat des Kupfers, wie die unter 4. genannten nachweislich hydrolysierten Metallsalze, mit einem abnorm niedrigen μ-Werte. Während also bei den Kupfersalzen der starken Säuren infolge anormaler Dissociation die Hydrolyse aus dem Verlauf der Leitfähigkeitskurve nicht zu ersehen ist, tritt die Hydrolyse bei dem Acetat charakteristisch hervor. Es soll nicht verschwiegen werden, dass sich auch beim Kupferacetat der nicht regelmässige Verlauf der μ-Werte durch die Annahme einer anormalen Dissociation erklären liesse, doch machen andere Thatsachen Hydrolyse sehr wahrscheinlich.

Über die Bestimmung der Leitfähigkeit braucht bei der vielfachen Anwendung der Methode von Kohlrausch wenig gesagt zu werden. Ich arbeitete im wesentlichen nach der von Ostwald vorgeschlagenen Modifizierung, wobei, wie bekannt, die Verdünnungen 32 bis 1024 mit Hilfe zweier Pipetten im Widerstandsgefäss selbst hergestellt werden. Um unabhängig von etwaigen Fehlern der Pipette zu sein, wurde anfänglich die Lösung $^1/_{128}$-norm. durch Verdünnen von 25 ccm $^1/_{32}$-norm. Lösung auf 100 ccm mit Hilfe einer genauen Pipette und eines genau ausgemessenen Kölbchens hergestellt. Die so erhaltenen Werte stimmten jedoch stets mit denen durch Benutzung der Ostwaldschen Pipetten erhaltenen innerhalb der Fehlergrenzen überein; immerhin waren sie eine willkommene Kontrolle.

Für schlecht leitende Lösungen, bei denen höhere Widerstände in Anwendung kamen, wurde entweder dem Flüssigkeitswiderstande ein Kondensator mit variabler Kapazität parallel geschaltet, oder es wurden Widerstandsrollen nach Chaperon benutzt. Bei den ausgesprochenen Neutralsalzen wie Chlorbaryum und Baryumacetat wurde die Wasserkorrektur angebracht.

Über das Versuchsmaterial, das in möglichster Reinheit zu erhalten, mein Bestreben war, soll das notwendige bei den einzelnen Salzen gesagt werden. Im allgemeinen ging ich von den festen Salzen aus, deren Zusammensetzung durch eine Analyse bestätigt wurde.

Zunächst gebe ich eine Übersicht über die Leitfähigkeitsbestimmungen bei den Chloriden und Acetaten der nicht hydrolytisch gespaltenen Metalle, die soeben unter 1. und 2. aufgeführt worden sind.

I.

Baryumacetat wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren in absolut reinem Zustande von der Zusammensetzung $Ba(C_2H_3O_2)_2$ erhalten.

v	μ	$T = 25°$.
32	75·3	
64	80·7	
128	84·7	
256	88·4	
512	91·4	
1024	94·2	

Die Leitfähigkeit des Wassers $l = 1{\cdot}3 \times 10^{-10}$ wurde in Abzug gebracht. Ein Vergleich mit dem Chlorbaryum ergiebt:

	$BaCl_2$	$Ba(C_2H_3O_2)_2$
μ_∞	132·4	99·2
Wanderungsgeschwindigkeit des $Ba^{\cdot\cdot}$	62·2	61·9

II.

Yttrium, Lanthan, Cer.

Yttriumchlorid stellte ich aus Yttriumoxalat, einem Präparat aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Cleve in Upsala her, das mir Herr Dr. Ekbom gütigst übermittelte, und wofür ich beiden Herren meinen verbindlichsten Dank sage.

v	μ	
33·1	99·0	$T = 25°$.
66·2	105·0	
132·4	110·5	
264·8	115·7	
529·6	119·8	
1059·2	123·7	

$l = 1·0 \times 10^{-10}$ (von μ abgezogen).

Lanthanacetat wurde aus dem S. 50 schon erwähnten Lanthanammoniumnitrat durch Glühen des letzteren und Lösen in Essigsäure erhalten. Das Salz krystallisiert in harten, durchsichtigen Nadeln und enthält $1\,^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Zwei verschiedene Präparate gaben bei der Analyse:

I.	47·65%	La_2O_3
II.	47·58%	„
Ber. für $La(C_2H_3O_2)_3 . 1\,^1/_2\, H_2O$	47·37%	„

Bei den beiden Bestimmungen ist die Leitfähigkeit des Wassers $= 1·3 \times 10^{-10}$ nicht abgezogen worden:

v	μ I	μ II	$T = 25°$.
32	46·95	47·4	
64	55·86	56·4	
128	64·8	—	
256	73·8	—	
512	82·0	82·5	
1024	89·5	89·7	

Ceroacetat bereitete ich einerseits aus Ceronitrat, dass ich ebenfalls von Herrn Prof. Cleve durch Vermittelung des Herrn Dr. Ekbom erhielt, andererseits stellte ich es aus Ceriammoniumnitrat her, das ich aus Cerit nach der Vorschrift von Muthmann[1]) abschied. Beide Präparate enthielten $1\,^1/_2$ Mol. Krystallwasser und erwiesen sich als völlig identisch.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **12**.

Präparat I (von Prof. Cleve) gefunden 40·89% *Ce*
Präparat II und III (von mir dargest.) „ 40·93% *Ce*
Ber. für $Ce(C_2H_3O_2)_3.1^1/_2\ H_2O$ 40·73% *Ce*

v	μ I	μ II	μ III	$T = 25°$
32	43·8	43·7	43·6	
64	51·3	52·1		
128	59·6	61·0		
256		69·9		
512		78·1		
1024		85·5		

Die Leitfähigkeit des Wassers bei I: $1{\cdot}0 \times 10^{-10}$, bei II und III $1{\cdot}5 \times 10^{-10}$ ist von den μ-Werten nicht abgezogen.

Yttrium- und Lanthanchlorid verhalten sich demnach normal, wobei darauf hingewiesen wird, dass bei ersterem der Δ-Wert etwas klein ausfällt.

Dass in den dreiwertigen Metallhydroxyden, z. B. Lanthanhydroxyd verhältnismässig starke Basen vorliegen, beweist die deutlich alkalische Reaktion der Lösung des Lanthanhydroxyds, das in Wasser nur spurenweise löslich ist, ferner die von starker Wärmeentwickelung begleitete Hydratisierung des Lanthanoxyds La_2O_3, wie es ebenfalls nur stärkeren Basen eigentümlich ist[1]).

Dagegen zeigen die Acetate des Cers und Lanthans übereinstimmend einen abnormen Gang der Leitfähigkeit, der sich besonders in der Kurve wiederspiegelt. μ_{1024} ist von dem Grenzwert $\mu\infty$ noch weit entfernt und nach den gewöhlichen Regeln nicht berechenbar.

III.

Mangan, Nickel, Kobalt, Zink (Kadmium).

Mangansalze. $MnCl_2.4H_2O$ wurde durch dreimaliges Umkrystallisieren eines Merckschen Präparates in sehr reinem Zustande erhalten. $Mn(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$ gewann ich durch Lösen eines reinen Mangankarbonats in Essigsäure und mehrmaliges Umkrystallisieren von der der Formel genau entsprechenden Zusammensetzung.

Bei der Leitfähigkeitsbestimmung des Chlorids betrug die von μ-Werten in Abzug gebrachte Leitfähigkeit des Wassers $1{\cdot}8 \times 10^{-10}$; beim Acetat war dieselbe $1{\cdot}2 \times 10^{-10}$ und wurde nicht abgerechnet.

v	$MnCl_2$.	μ	$T = 25°$.
32		100·4	
64		104·4	

[1]) Siehe Muthmann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1833.

v		μ	
128		108·8	
256		111·6	
512		115·2	
1024		118·9	
	$\Delta = 18{\cdot}5$.		
32	$Mn(C_2H_3O_2)_2$.	62·7	$T = 25°$.
64		69·0	
128		73·7	
256		78·2	
512		81·5	
1024		85·2	

Nickel- und Kobaltsalze der starken Säuren sind schon von Franke[1]) gemessen worden. Die Acetate erhielt ich als $Ni(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$ und $Co(C_2H_3O_2)_2.4H_2O$ in der gleichen Weise wie das Mangansalz. Franke fand für

$NiCl_2$:			$CoCl_2$:		
μ_{32} :	100·6		μ_{32} :	100·5	
μ_{1024}:	119·2	$\Delta = 18{\cdot}6$	μ_{1024}:	118·7	$\Delta = 18{\cdot}2$

v	$Ni(C_2H_3O_2)_2$.	μ	$T = 25°$.
32		60·8	
64		67·4	
128		72·7	
256		77·2	
512		80·3	
1024		84·0	
	$Co(C_2H_3O_2)_2$.		$T = 25°$.
32	61·9	62·2	
64		68·5	
128		73·7	
256		77·8	
512		81·9	
1024		85·7	

Die Werte sind ohne Abzug der Eigenleitfähigkeit des Wassers erhalten, die in beiden Fällen $1{\cdot}3 \times 10^{-10}$ betrug.

Zinksalze der starken Säuren verhalten sich, wie aus Kohlrauschs Messung für Zinkchlorid hervorgeht, normal. Ich untersuchte im Anschluss daran das Acetat, welches ich als $Zn(C_2H_3O_2)_2.H_2O$[2]) in der gewöhnlichen Weise erhielt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 172.

[2]) In Beilsteins Handbuch ist das Zinkacetat mit 3 Mol. Krystallwasser angegeben. Das aus heisser Lösung krystallisierte enthält stets 2 Mol. H_2O, wie schon Franchimont bestätigte; ich erhielt bei der Analyse des Salzes: 29·91% Zn.
Ber. für $Zn(C_2H_3O_2)2H_2O$: 29·80% Zn.

Die μ-Werte wurden ohne Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers ($1{\cdot}6 \times 10^{-10}$) erhalten.

$Zn(C_2H_3O_2)_2$. $T = 25°$.

v	μ
32	58·6
64	65·8
128	71·8
256	—
512	80·8
1024	84·7

Das Verhalten der Kadmiumsalze der starken Säuren ist schon S. 47 berührt; es finde hier die Leitfähigkeitsbestimmung des Acetats Platz, welches ich in der gewöhnlichen Weise mit 2 Mol. Krystallwasser erhielt. Die Leitfähigkeit des Wassers ($1{\cdot}6 \times 10^{-10}$) ist bei beiden Bestimmungen (wie bei den früheren) nicht in Abzug gebracht. μ_1 und μ_2 beziehen sich auf zwei verschiedene Präparate.

$Cd(C_2H_3O_2)_2$. $T = 25°$.

v	μ_1	μ_2
32	51·6	50·9
64	60·1	—
128	67·8	67·7
256	74·3	73·6
512	79·2	79·8
1024	84·0	83·7

Demnach verhalten sich die Chloride der eben aufgeführten Metalle mit Ausnahme des Kadmiums annähernd normal, d. h. geben in der Nähe von 20 Einheiten liegende Δ-Werte. Eine Zusammenstellung dieser Werte für die Acetate:

	Δ
$MnAc_2$	22·5
$NiAc_2$	23·1
$CoAc_2$	23·5
$ZnAc_2$	26·1
$CdAc_2$	32·4

Die Δ-Werte erniedrigen sich überall um ca. $1^1/_2$ Einheiten, falls die Wasserkorrektion angebracht wird (vgl. die einzelnen Bestimmungen).

lässt erkennen, dass das Mangansalz den Acetaten der starken zweisäurigen Basen am nächsten steht, worauf das ganze Verhalten der Manganoverbindungen hinweist. Nickel- und Kobaltacetat zeigen übereinstimmend etwas grössere Differenzen. Bei allen dreien sind aber die μ_{1024} weiter von μ_∞ entfernt, als bei Baryum- oder Magnesiumacetat. Kadmiumacetat nähert sich bei seinem grossem Δ-Wert den vorhin besprochenen Acetaten der dreiwertigen Metalle, Lanthan und Cer.

IV.

Beryllium, Aluminium, Blei, Uranyl, Quecksilber, Kupfer.

Alle jetzt zu besprechenden Metallsalze besitzen in Form der Chloride oder, wie beim Uranyl untersucht, der Nitrate ausgesprochen saure Reaktion und geben höhere Δ-Werte. Dementsprechend prägt sich auch bei den essigsauren Salzen die hydrolytische Spaltung in einem weit niedriger gelegenen Anfangswerte der molekularen Leitfähigkeit für v_{32} aus.

Von Berylliumsalzen untersuchte ich das Sulfat, welches als $BeSO_4.4H_2O$ durch wiederholtes Umkrystallisieren eines käuflichen Präparates erhalten wurde. Die Eigenleitfähigkeit des Wasser (l) ist bei allen jetzt zu erwähnenden Bestimmungen nicht abgezogen.

$BeSO_4$. $T = 25$; $l =$ ca. 2×10^{-10}.

v	μ
32	62·1
64	72·0
128	82·9
256	92·9
512	105·3
1024	116·3

Berylliumsulfat besitzt demnach einen um ca. 13 Einheiten höheren Δ-Wert als ein nichthydrolysiertes Salz, Magnesiumsulfat. Man findet:

$MgSO_4$ (nach Walden)	$BeSO_4$
$\Delta = 41·0$	$\Delta = 54·2$

Daraus berechnet sich, dass das Salz bei der Verdünnung 1024 zu etwa 6% hydrolysiert ist.

Aluminiumchlorid. $T = 25°$; $l = 1·5 \times 10^{-10}$.

v	μ
32	99·9
64	106·9
128	114·1
256	123·8
512	131·0
1024	138·0

Aluminiumacetat wurde in wässeriger Lösung durch Fällen einer Aluminiumsulfatlösung mit Baryumacetat erhalten. Eine solche Lösung ($v =$ ca. 32) zeichnet sich, falls sie keine anderen Bestandteile enthält, durch grosse Beständigkeit aus. Selbst bei längerem Kochen tritt keine sichtbare Abscheidung von Hydroxyd ein, auch bei mehrmonatlichem Aufbewahren konnte ich keine Spur einer Zersetzung erkennen. Die Lösung scheint aber allmählich beim Kochen zersetzt zu werden, falls

sie grössere Mengen von Salzen enthält. In der qualitativen Analyse wird bekanntlich die Trennung des Aluminiums vom Zink und Mangan durch Erhitzen der Acetate bei Gegenwart von Natriumacetat ausgeführt. Hier ist es höchst wahrscheinlich das spurenweise hydrolysierte Natriumacetat, welches den vollständigen Zerfall des Aluminiumacetats bewirkt.

$Al(H_3O_2C_2)_3$. $T = 25°$.

v	μ
32	21·3
64	25·6
128	30·3
512	41·6

Die Leitfähigkeit von Bleichlorid ist neulich von Fernau (Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 336) gemessen. Durch Interpolation berechnet sich aus seinen Zahlen:

μ_{32} : 89·6
μ_{1024} : 120·9

Bleiacetat wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren von käuflichem Bleizucker in sehr reinem Zustande erhalten. Die Lösung opalisierte, vielleicht infolge eines minimalen Kohlensäuregehaltes des Wassers, schwach; doch war die Ausscheidung fast unwägbar und nahm selbst nach mehrtägigem Stehen nicht zu.

$Pb(C_2H_3O_2)_3$. $T = 25°$; $l = 1·3 \times 10^{-10}$.

v	μ
32	35·4
64	44·2
128	54·0
256	64·2
512	74·4
1024	84·0

Uranylnitrat wurde aus einem Merckschen Präparat durch zweimaliges Umkrystallisieren erhalten.

$UO_2(NO_3)_2$. $T = 25°$; $l = 1·5 \times 10^{-10}$.

v	μ
32	96·9
64	103·8
128	110·8
256	117·7
512	125·1
1024	133·2

Uranylacetat erhielt ich ebenfalls durch Umkrystallisieren eines Merckschen Präparats von der Zusammensetzung $UrO_2(C_2H_3O_2)_2 . 2H_2O$.

$UrO_2(C_2H_3O_2)_2$. $T = 25°$;

v	μ	$l = 1{\cdot}5 \times 10^{-10}$.
32	38·2	
64	43·3	
128	48·2	
256	53·2	
512	58·5	

Bei den Quecksilbersalzen sei an den S. 40 beschriebenen, prinzipiellen Unterschied zwischen den Merkuriverbindungen der Nichtsauerstoffsäuren und Sauerstoffsäuren erinnert.

1. Als einfachstes Beispiel eines Salzes der ersten Gattung untersuchte ich Quecksilberchlorid, bei dem sich die Hydrolyse in einer ausgesprochen sauren Reaktion seiner wässerigen Lösung zu erkennen giebt.

Bei dem grossen Widerstand der Sublimatlösungen kamen, um durch elektrostatische Kapazität bewirkte Störungen zu vermeiden, nach Chaperon gewickelte Widerstände zur Verwendung. Mit dem gleichen Erfolg kann man, falls gewöhnliche, nicht kapazitätsfreie Widerstandsrollen benutzt werden, nach Kohlrausch dem Flüssigkeitswiderstande einen Kondensator parallel schalten. Der für diese Versuche benutzte Brückendraht besass bei der gewöhnlichen Länge von 1 m einen Widerstand von ungefähr 100 Ω. Als Induktorium leistete der von Nernst empfohlene Saitenunterbrecher[1]) gute Dienste. Bei den zuerst vorgenommenen Messungen führte ich die Bestimmung mit Hilfe platinierter Elektroden aus. Hierbei traten jedoch störende Nebenwirkungen auf, indem bisweilen eine erhebliche Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet wurde, welche nicht allein auf Kohlensäureaufnahme zurückzuführen ist, sondern in einer teilweisen Reduktion des Quecksilberchlorids bei Gegenwart des fein verteilten Platins ihren Grund zu haben scheint.

Es wurde deshalb der Versuch auch mit blanken Elektroden wiederholt. Als Widerstandsgefäss diente eine von Kohlrausch vorgeschlagene Form mit halbkreisförmig angeordneten Elektroden, welches ausserdem hermetisch verschlossen werden konnte. Die sonstige Anordnung war die eben beschriebene. Die mit den platinierten Elektroden erhaltenen Zahlen sind etwas grösser, was wohl nur auf den erwähnten Umstand zurückzuführen ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 622.

$HgCl_2$ $T = 25°$; $l = 1{\cdot}8 \times 10^{-10}$.

Platinierte Elektroden		Blanke Elektroden	
v	μ	v	μ
16	1·06	16	1·02
32	1·61	32	1·54
64	2·43	64	2·31
128	3·76	128	3·55
256	5·86	256	5·66

Die eigene Leitfähigkeit des Wassers ist abgerechnet worden.

2. Quecksilbersauerstoffsalze habe ich eingehend mit Herrn Kissel[1]) untersucht. Es finden hier Erwähnung:

a. Quecksilberperchlorat, als Repräsentant eines hydrolytisch gespaltenen Salzes erster Klasse.

b. Quecksilberacetat, welches einen Vertreter eines Salzes zweiter Klasse darstellt.

a. $Hg(ClO_4)_2$. $T = 25°$; $l = 1{\cdot}3 \times 10^{-10}$

v	μ	nicht abgerechnet.
32	119·3	
64	136·8	
128	159·3	
256	191·3	
512	232·7	

b. $Hg(OCOCH_3)_2$. $T = 25°$; $l = 1{\cdot}3 \times 10^{-10}$

16	2·6	nicht abgerechnet.
32	3·8	
64	5·8	

Schliesslich führe ich noch drei mit Kupfersalzen ausgeführte Messungen an, weil sowohl Kupfernitrat wie Kupferchlorid in wässeriger Lösung ausgesprochen sauer reagieren, als ob man es, wie auch Werner[2]) beim Kupferchlorid vermutet, mit einer wirklichen Säure zu thun hätte; bei der Leitfähigkeit wurden jedoch noch unter den gewöhnlich beobachteten liegende Λ-Werte erhalten.

1. $Cu(NO_3)_2$. $T = 25$; $l = 1{\cdot}4 \times 10^{-10}$.

v	μ
32	97·6
1024	116·2

Meine Zahlen stimmen befriedigend mit denen von Franke[3]) überein, welcher für $Cu(NO_3)_2$ bei $v = 32 : \mu = 98{\cdot}7$, bei $v = 1024 : \mu = 114{\cdot}9$ erhielt.

[1]) Als vorläufige Mitteilung darüber siehe Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357.

[2]) Siehe Seite 16.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, 172.

2. $CuCl_2$. $T = 25°$;

v	μ	$l = 1.6 \times 10^{-10}$.
32	99.3	
1024	119.8	

3. $Cu(OCOCH_3)_2$. $T = 25°$;

32	36.9	$l = 1.3 \times 10^{-10}$.
64	44.4	
128	52.5	
256	60.4	

Diskussion der Resultate.

Nachfolgend sind nach den S. 50 gegebenen Regeln die hydrolytischen Spaltungen der unter 4. angeführten Metallsalze als Annäherungswerte berechnet[1]). Man findet so:

1.	$BeSO_4$	bei $v = 1024$	ca.	5 %	Hydrolyse
2.	$AlCl_3$	„ „	„	4.5%	„
3.	$PbCl_2$	„ „	„	4.4%	„
4.	$Ur(NO_3)_2$	„ „	„	5.9%	„
5.	$Hg(ClO_4)_2$	„ „	512 „	37 %	„

Danach sind unter den beschriebenen Versuchsbedingungen die Salze 1—4 nur wenig hydrolytisch gespalten, und ist der Betrag der Spaltung bei allen von derselben Grössenordnung.

Eine Ausnahme macht das untersuchte Quecksilbersauerstoffsalz, Quecksilberperchlorat, bei dem die hydrolytische Dissociation einen so hohen Betrag erreicht, dass hier die zu grunde liegende Base, das Quecksilberhydroxyd, äusserst schwach, jedenfalls schwächer als Anilin sein muss.

Zu einer Bestimmung eines oberen Grenzwertes der hydrolytischen Dissociation beim Quecksilberchlorid gelangt man durch folgende Betrachtung: Bei der sehr geringen Leitfähigkeit der Sublimatlösungen könnte man daran denken, dass die Lösung zum weitaus grössten Teile ihr Leitvermögen der hydrolytisch abgespaltenen Salzsäure verdanke, und die eigene Leitfähigkeit des Quecksilberchlorids zu vernachlässigen sei. Danach berechnet sich aus den vorhin angegebenen μ-Werten der Grad der hydrolytischen Dissociation: $x = \frac{\mu}{395}$.

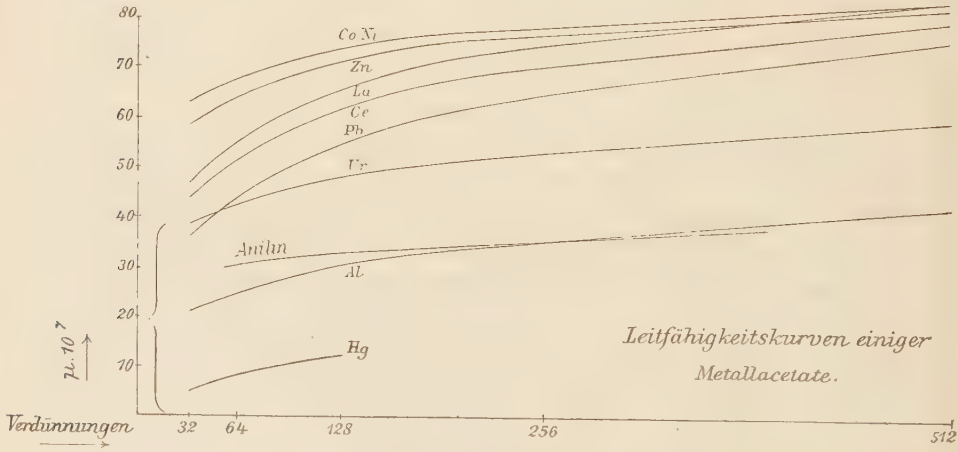
v	μ	$100x$	$k = \frac{x^2}{v}$
16	1.02	0.26	$4.2.10^{-7}$
32	1.54	0.39	$4.8.10^{-7}$
64	2.31	0.58	$5.3.10^{-7}$
128	3.55	0.90	$6.3.10^{-7}$
256	5.66	1.43	$8.1.10^{-7}$

[1]) Siehe die Bemerkungen auf S. 51 über die Genauigkeit der Rechnung.

Wird aus den x-Werten nach S. 12 K berechnet, so erweist sich $K = \frac{x^2}{v}$, wohl infolge der Unsicherheit der x-Werte, nur in erster Annäherung als konstant. Die ersten drei Werte zeigen verhältnismässig gute Konstanz.

Es möge wiederholt werden, dass jene Zahlen für x nur als obere Grenzen angesehen werden dürfen, und dass sie sicher zu hoch sind. Wohl aber sind jene Werte zur Orientierung geeignet, indem aus ihnen hervorgeht, dass die Hydrolyse bei Sublimatlösungen eine nur geringfügige sein kann, bedeutend geringer z. B. als die des Cyankaliums, für welches Shields bei der Verdünnung 50 eine Hydrolyse von 2·3 % ermittelte.

Schliesslich habe ich die Abhängigkeit der μ-Werte bei den untersuchten Acetaten von der Verdünnung graphisch dargestellt. Die Kurven der unter 4. genannten Acetate laufen einander parallel. Quecksilberacetat steht als am meisten hydrolytisch gespalten an der äussersten Grenze.



XI. Der Einfluss der Temperatur auf die Hydrolyse.

Neben anderen Anomalien besitzt das Wasser die Eigentümlichkeit, dass die elektrolytische Dissociation desselben im Sinne der Gleichung: $H_2O \rightleftarrows H' + OH'$ mit steigender Temperatur ausserordentlich stark zunimmt. Diese bei gewöhnlicher Temperatur eminent schwache „Säure“ nimmt mit steigender Temperatur derartig an Stärke zu, dass sie bei 100° fast dem Phenol gleichkommt; es ist das besonders aus folgender Tabelle ersichtlich:

t	d	K
0°	$0{\cdot}35 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}12 \cdot 10^{-14}$
10	$0{\cdot}56 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}31 \cdot 10^{-14}$
18	$0{\cdot}80 \cdot 10^{-7}$	$0{\cdot}64 \cdot 10^{-14}$
34	$1{\cdot}47 \cdot 10^{-7}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$
50	$2{\cdot}48 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-14}$

Die d-Werte (Dissociationsgrade) sind der Berechnung von Kohlrausch und Heydweiller[1]) entnommen. Die Stärke des Wassers (die Affinitätskonstante K) steigt in dem Intervall von 0° bis 50° beträchtlich und erreicht bei 100° sicher das Mehrtausendfache des Wertes bei 0°.

Zu der allen anderen Medien gegenüber singulär dastehenden Eigenschaft des Wassers als Lösungsmittel tritt demnach bei höheren Temperaturen noch die zersetzende Wirkung einer schwachen Säure hinzu.

Der enorme Zuwachs der Stärke des Wassers mit steigender Temperatur, welcher durch den aussergewöhnlich hohen Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit des reinen Wassers angezeigt wird, lässt sich vielleicht in folgender Weise erklären: Nach den Untersuchungen von Ramsay und Aston[2]) u. a. besteht das Wasser, sowie eine Reihe anderer hydroxylhaltiger Körper, z. B. Alkohole, Säuren etc. im flüssigen Zustande aus Molekülaggregaten, vielleicht vorwiegend Doppelmolekülen. Es wäre nun möglich, dass sich diese bei steigender Temperatur etwa im Sinne der Gleichung: $H_2O : OH_2 \rightleftarrows H_2O + H_2O$, in Einzelmoleküle spalteten, und dass nur letztere das Ionenmaterial lieferten.

Es ist nach diesem vorauszusehen, dass die zersetzende Wirkung des Wassers auf die Salze mit steigender Temperatur stark zunehmen wird, falls nicht etwa das Salz bei höherer Temperatur seinen Zustand ändert.

Eine ganze Reihe von Thatsachen sprechen nun auf das deutlichste für eine Zunahme der hydrolytischen Dissociation bei manchen Salzen mit Erhöhung der Temperatur.

Ich erinnere hier:

1. an die Zersetzung mancher Metallacetate, so von Kupferacetat, Eisenacetat — was ja auch analytisch verwertet wird — beim Erhitzen in wässeriger Lösung,

2. an die Thatsache, dass im allgemeinen um so basischere Salze abgeschieden werden, je höher die Reaktionstemperatur ist.

Dass bei einigen von mir untersuchten Salzen das gleiche, — Zunahme der Hydrolyse mit Temperaturerhöhung —, stattfindet, geht schon

[1]) Wied. Ann. **53**, 209. [2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 98.

aus dem vorhergehenden deutlich hervor. So fanden wir z. B. für Aluminiumchlorid:

nach der Inversionsmethode bei 100° bei $v = 512 : 100x = 41$
nach der Leitfähigkeitsmethode bei 25° bei $v = 1024 : 100x$ ca. 4·5.

Ich habe nun den Temperatureinfluss bei der Hydrolyse des Aluminiumchlorids noch in anderer Form nachweisen können, indem ich nach der Inversionsmethode die hydrolytische Dissociation bei niedrigerer Temperatur — 76·7°—76·8° — untersuchte und die Zahlen mit den bei 100° erhaltenen verglich.

Die Ausführung der Versuche

geschah in derselben Weise, wie es für die höhere Temperatur beschrieben ist.

Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten nach d'Arsonval konstant gehalten. Als Füllmaterial diente gewöhnlicher Alkohol, wodurch in dem mit Wasser gefüllten Raume die genannte Temperatur innerhalb $\pm$ 0·2° konstant gehalten werden konnte, falls die Versuche nicht auf allzulange Zeit ausgedehnt zu werden brauchten.

Eine Zeitkorrektion wurde an den t-Werten nicht angebracht. Wie aus den Zahlen ersichtlich ist, sind die zu beobachtenden Drehungswinkel ziemlich klein, und ist deshalb die Unsicherheit, mit denen die k-Werte behaftet sind, etwas grösser als bei den früher mitgeteilten Messungen.

Es war zunächst die Inversionskonstante für Wasserstoffionen bestimmter Konzentration zu ermitteln. Die wie früher mit Salzsäure angestellten Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten.

t	$\alpha + \alpha_0$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0}$	k
		1. Versuch. $v = 500$.		
45	10·39	15·12	0·16294	0·00362
80	7·83	15·12	0·28579	0·00357
105	6·15	15·18	0·39240	0·00373
			Mittel	0·00364
		2. Versuch. $v = 500$.		
37	11·18	15·21	0·13369	0·00361
71	8·48	15·21	0·25373	0·00357
			Mittel	0·00359
		3. Versuch. $v = 500$.		
60	9·16	15·53	0·22927	0·00382
114	5·67	15·53	0·43759	0·00384
		4. Versuch. $v = 200$.		
54	5·15	16·35	0·50171	0·00929

Als die den späteren Rechnungen zu Grunde gelegte Konstante $C_{76\cdot8} = k.v$ sehe ich den Mittelwert aus den obigen Bestimmungen $= 1\cdot85$ an.

Die Konstante C lässt sich noch in anderer Weise ermitteln: Wie Arrhenius zeigte, kann man den Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit vieler Reaktionen durch die Exponentialgleichung:

$$K_{T_1} = K_{T_0} . e^{A . \frac{T_1 - T_0}{T_0 T_1}}$$

darstellen, wo K_{T_1} und K_{T_0} die bei den Temperaturen T_1 und T_0 beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten, A eine Konstante bedeutet[1]).

Unter anderen zeigte Arrhenius, dass nach den Messungen von Urech die Formel auch für die Rohrzuckerinversion in dem Temperaturbereich von 1° bis 40° Gültigkeit besitzt. A hat in diesem Falle den Wert 28000.

Mit Benutzung der bei 99·7° gefundenen Geschwindigkeitskonstanten für die Inversion von Rohrzucker: $K_{T_1} = 16\cdot8$ erhalten wir

$$16\cdot8 = C_{76\cdot8} . e^{2\cdot248}.$$

Und daraus $C_{76\cdot8} = 1\cdot78$, ein Wert, welcher dem durch das Experiment gefundenen ziemlich nahe kommt. Damit ist gezeigt worden, dass die Arrheniussche Gleichung als Extrapolationsformel auch oberhalb 50° recht gute Dienste leisten kann.

In den folgenden Tabellen sind die Inversionskonstanten für Aluminiumchlorid bei den Verdünnungen 32 bis 256 aufgeführt.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0}$	k
$AlCl_3$, $v = 32$.		1. Versuch. $\alpha_0 = 10\cdot95$.		
35	11·62	14·46	0·09496	0·00271
58	10·07	14·46	0·15714	0·00271
		2. Versuch. $\alpha_0 = 10\cdot89$.		
36	11·53	14·43	0·09744	0·00271
69	9·35	14·43	0·18846	0·00273
			Mittel	0·00272
$AlCl_3$, $v = 64$.		$\alpha_0 = 10\cdot82$.		
60	11·35	14·39	0·10306	0·00170
110	9·17	14·39	0·19256	0·00177
$AlCl_3$, $v = 128$.		$\alpha_0 = 11\cdot18$.		
45	12·98	14·82	0·05758	0·00128
90	11·28	14·82	0·11854	0·00132

[1]) Siehe z. B. H. Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 387.

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\alpha_0 + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
$AlCl_3$, $v = 256$.		$\alpha_0 = 11{\cdot}15$.		
107	11·38	14·78	0·11353	0·00106
170	9·77	14·78	0·17978	0·00106

Um von geringen Verschiedenheiten der benutzten Präparate unabhängig zu sein, wurden schliesslich mit ein und derselben Lösung Parallelversuche bei 99·7° und 76·8° angestellt. Die Resultate finden sich in folgenden Tabellen:

t	$\alpha + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k	t	$\alpha + \alpha_0'$	$\log \frac{\alpha_0 + \alpha_0'}{\alpha + \alpha_0'}$	k
$v = 32$.		$\alpha_0 + \alpha_0' = 14{\cdot}31$.					
	$T = 99{\cdot}7°$.				$T = 76{\cdot}8°$.		
15	3·37	0·62801	0·0419	60	9·84	0·16264	0·00271
26	1·17	1·08745	0·0418	93	7·90	0·25801	0·00277
		Mittel	0·0419			Mittel	0·00274
		$\alpha_0 = \alpha_0' = 15{\cdot}16$.					
15	3·50	0·63663	0·0424				
25	1·31	1·06343	0·0425	111	7·52	0·30448	0·00274
		Mittel	0·0425				
$v = 64$.		$\alpha_0 + \alpha_0' = 15{\cdot}02$.					
	$T = 99{\cdot}8°$.				$T = 76{\cdot}8°$.		
21	2·77	0·73390	0·0345	45	12·49	0·08011	0·00178
31	1·30	1·06244	0·0343	97	9·96	0·17841	0·00184
		Mittel	0·0344			Mittel	0·00181
		$\alpha_0 + \alpha_0' = 14{\cdot}39$.					
21	2·69	0·72831	0·0347	60	11·35	0·10306	0·00170
30	1·31	1·04079	0·0347	110	9·17	0·19526	0·00177
		Mittel	0·0347			Mittel	0·00174
$v = 128$.		$\alpha_0 + \alpha_0' = 14{\cdot}28$.					
	$T = 99{\cdot}7°$.				$T = 76{\cdot}8°$.		
21	4·36	0·51554	0·0246	65	11·87	0·08058	0·00124
48	0·94	1·17731	0·0245	117	9·94	0·15764	0·00134
		Mittel	0·0246			Mittel	0·00129
$v = 256$.		$\alpha_0 + \alpha_0' = 16{\cdot}67$.					
	$T = 99{\cdot}7°$.				$T = 76{\cdot}8°$.		
30	3·88	0·57760	0·0192	60	12·78	0·05990	0·000999
53	1·42	1·01414	0·0191	104	11·49	0·10611	0·00102
		Mittel	0·0192			Mittel	0·00101

Wie ersichtlich, stimmen die bei 99·7° gemachten Versuche recht befriedigend mit den früheren überein. Aus den bei 76·8° erhaltenen k-Werten wurde sodann die prozentische Hydrolyse ($= 100x$) berechnet, und dieser die früher bei der höheren Temperatur erhaltenen Werte gegenübergestellt. Schliesslich ist aus dem x die Konstante K (Konstante der hydrolytischen Dissociation) berechnet worden.

v	$k_{76\cdot8}$	$(k \cdot v)_{76\cdot8}$	$(100x)_{76\cdot8}$	$(100x)_{99\cdot7}$	$K_{76\cdot8}$
32	0·00273	0·08736	4·72	8·04	$7\cdot3 \cdot 10^{-5}$
64	0·00176	0·11264	6·09	13·2	$6\cdot2 \cdot 10^{-5}$
128	0·00130	0·1664	8·49	19·7	$7\cdot0 \cdot 10^{-5}$
256	0·00104	0·26624	14·40	28·2	$9\cdot5 \cdot 10^{-5}$

Was die Konstante K betrifft, für welche wir annäherungsweise den Mittelwert $7\cdot5 \cdot 10^{-5}$ festsetzen wollen, so sind hier die auf Seite 36 gemachten Bemerkungen zu wiederholen.

Aus allem ergiebt sich: erhebliche Abnahme der prozentischen Hydrolyse; gleichzeitig sehen wir $K_{76\cdot8}$ auf beinahe $^1/_5$ des Wertes bei 99·7° sinken.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass der Einfluss der Temperatur auf die hydrolytische Dissociation auch thermodynamisch zu bestimmen ist. Wenn wir auf den Gleichgewichtszustand:

$$SB + H_2O \rightleftarrows SH + BOH$$

die van't Hoffsche Formel: $\frac{d \ln K}{dt} = \frac{q}{RT^2}$ anwenden, so können wir mit Kenntnis von q, hier der Neutralisationswärme, die Verschiebung des Gleichgewichtszustandes berechnen. Ich werde diese Bestimmungen für eine Reihe von Salzen schwacher, einsäuriger Basen vom Typus des Thiazols, Anilins und Harnstoffs ausführen.

Ferner ist die Untersuchung des Einflusses von Neutralsalzen, sowie von überschüssiger Base auf den Zustand eines hydrolytisch gespaltenen Salzes in Angriff genommen. Letzteres hat für die Kenntnis der Konstitution basischer Metallsalze ein besonderes Interesse. Beides soll Gegenstand späterer Mitteilungen werden.

Zusammenfassung.

Die Resultate dieser Untersuchung über Hydrolyse der Metallsalze können folgendermassen zusammengefasst werden:

1. Die Methode der Zuckerinversion bei höherer Temperatur ist zur Bestimmung der Hydrolyse verdünnter Metallsalzlösungen geeignet.

Die von Trevor ermittelte Konstante der Zuckerinversion für Wasserstoffionen bestimmter Konzentration (17·9) ist sicher zu gross. Mein Wert (16·8) steht dem von Smith gefundenen (16·0) näher. Der Einfluss der Temperatur auf die Konstante der Zuckerinversion lässt sich auch oberhalb 40° durch die van't Hoff-Arrheniussche Formel berechnen.

2. Wie schon andere Autoren fanden, ist auch durch die sogen. Neutralsalze eine invertierende Wirkung bei höherer Temperatur bemerkbar, doch verläuft der Inversionsvorgang unregelmässig und häufig beschleunigt; besonders stark wirken in dieser Richtung die Chloride mancher starken, dreisäurigen Basen, beispielsweise Lanthanchlorid und Cerochlorid.

3. Bei Aluminium- und Berylliumchlorid sind die von Arrhenius aufgestellten Gesetze der Hydrolyse in erster Annäherung erfüllt.

4. Auf Grund der Konstanten der Hydrolyse der Salze kann eine Schätzung der Basizität der Metallhydroxyde gegründet werden; hiernach ist die Base des Berylliums etwa elfmal stärker als die des Aluminiums.

5. Die nach der Methylacetatmethode, welche für die Temperatur 100° ausgearbeitet wurde, erhaltenen Zahlen der prozentischen Hydrolyse sind von derselben Grössenordnung wie die nach der Inversionsmethode gefundenen.

6. Für einige nach der Inversionsmethode auf etwaige Hydrolyse untersuchten Salze ergaben sich folgende Beziehungen:

Die in vielen Punkten von den übrigen Vertretern der ersten Reihe des periodischen Systems abweichenden Lithiumsalze invertieren auch bei höherer Temperatur nicht merklich, verhalten sich demnach den anderen Alkalimetallsalzen in dieser Hinsicht völlig analog.

Das der Nebenserie der ersten Hauptserie angehörige Kupfer erscheint, nach der merklich sauren Reaktion der Salze zu schliessen, weniger stark elektropositiv, trotzdem ist die invertierende Wirkung der Kupfersalze gering.

Berylliumsalze sind ziemlich stark hydrolytisch gespalten und invertieren dementsprechend erheblich und regelmässig. Die Salze der der Nebenserie angehörenden Metalle: Magnesium und Zink verhalten sich von echten Neutralsalzen wenig verschieden, obwohl bei beiden auffällige Neigung zur Bildung basischer Salze vorhanden ist.

Von den ihnen in manchen Punkten sehr ähnlichen Kadmiumsalzen erweisen sich, hinsichtlich des Grades der hydrolytischen Dissociation, die Quecksilbersauerstoffsalze total verschieden, hier eminent

starke Hydrolyse, sehr geringe Basizität; dort äusserst geringe Spaltung und daher nur schwach invertierende Wirkungen.

Aluminiumsalze sind wie Berylliumsalze, doch bedeutend stärker, hydrolysiert; wesentlich verschieden von beiden fand ich die Salze der Metalle der seltenen Erden. Die Chloride des Cers und Lanthans invertieren, verglichen mit den Aluminiumsalzen, nur gering und ähnlich wie die Salze der stärksten Basen.

Bleisalze sind merklich, doch weniger als Beryllium- und Aluminiumsalze, hydrolysiert; die „Inversionskonstante“ für Bleichlorid nimmt mit der Zeit nicht unbedeutend zu.

7. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit derjenigen (hydrolysierten) Metallsalze, welche aus einer schwachen Base und starken Säure gebildet sind, kann zu einer angenäherten Ermittelung der prozentischen Hydrolyse benutzt werden.

8. Verwickeltere Verhältnisse finden sich bei den Leitfähigkeitswerten der Metallacetate. Annähernd normal verhalten sich die Acetate des Mangans, Nickels, Kobalts und Zinks, während beim Acetat des Kadmiums und besonders bei denen der starken, dreisäurigen Basen, wie Lanthan und Cer, abnorme Werte beobachtet wurden, welche auf eine geringere elektrolytische Dissociation schliessen lassen.

9. Die hydrolytisch gespaltenen Acetate der schwächeren Basen, wie Aluminium-, Uranyl-, Quecksilber- und Bleiacetat beginnen mit einem abnorm niedrigen Anfangswert der molekularen Leitfähigkeit bei der Verdünnung 32.

10. Da die Dissociation des Wassers mit steigender Temperatur erheblich zunimmt, wird im allgemeinen auch die Temperatur auf den Zustand eines hydrolytisch gespaltenen Salzes von Einfluss sein. Das Experiment ergab, dass dieser Einfluss beim Aluminiumchlorid ein sehr beträchtlicher ist.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.